

---

**Diamino-funktionalisierte  
Carbanionen – Synthese,  
Bildungsmechanismen und  
Reaktivität**

---

**Ina Kamps**

**-2010-**









---

# **Diamino-funktionalisierte Carbanionen – Synthese, Bildungsmechanismen und Reaktivität**

---

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

**Ina Kamps**

aus Nordhorn

Dekan:

Prof. Dr. Norbert Sewald

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Lothar Weber

Tag der Disputation:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2007 bis Dezember 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Norbert W. Mitzel am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster sowie am Institut für Chemie und Strukturchemie der Universität Bielefeld.

Meinem Doktorvater,

PROF. DR. NORBERT W. MITZEL,

danke ich im Besonderen für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die vielen anregenden Diskussionen und seine stets freundschaftliche und engagierte Unterstützung und Betreuung.



*Für meine Eltern*





<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Organolithium-Verbindungen .....</b>	<b>6</b>
2.1.1	Strukturprinzipien bekannter Lithiumorganyle .....	8
2.1.2	$\alpha$ -Lithiierte Amine mit N-Donorfunktion.....	11
2.1.3	Durch direkte Deprotonierung dargestellte amino-substituierte Carbanionen .....	13
<b>2.2</b>	<b>Das Complex-Induced-Proximity Effect (CIPE)-Konzept .....</b>	<b>19</b>
2.2.1	Anwendung des CIPE-Konzepts für Reaktionen von amino-substituierten Substraten mit Lithiumorganylen .....	20
<b>2.3</b>	<b>Umpolungsreaktionen .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4</b>	<b>Organoerdmittel-Verbindungen mit Stickstoffdonorfunktion in <math>\beta</math>-Position ..</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Eigene Ergebnisse.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Direkte Lithiierung von 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAP).....</b>	<b>28</b>
3.1.1	Berechnungen der Übergangszustände von [DMDAP $\cdot$ 2tBuLi] (A) und [TMMDA $\cdot$ 2tBuLi] (B) .....	32
<b>3.2</b>	<b>Zwei diamino-substituierte Lithio-Carbanionen in einem Molekül.....</b>	<b>36</b>
3.2.1	Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan ( <b>3</b> ).....	36
3.2.2	Zwischenprodukt der doppelten Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)-methan ( <b>4</b> ) .....	42
3.2.3	Elektronendichtetopologien der Verbindungen <b>3</b> und <b>4</b> .....	46
3.2.4	Ein Selten-Erd-Derivat: Umsetzung des dilithiierten Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methans ( <b>3</b> ) mit [YCpCl <sub>2</sub> ].....	53
3.2.5	Reaktivitätsversuche der Verbindung <b>3</b> als Acyl-Gruppen-Transferreagenz .....	56
3.2.6	Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan ( <b>6</b> ) .....	57

<b>3.3</b>	<b>TMTAC-Addukt mit Methyllithium (7) .....</b>	<b>58</b>
<b>3.4</b>	<b>Versuche zur direkten Lithiierung verschiedener Heterocyclen.....</b>	<b>61</b>
3.4.1	<i>Umsetzungsversuche von N-Heterocyclen mit Lithiumalkylen.....</i>	<i>61</i>
3.4.2	<i>Umsetzungsversuche von N/O-Heterocyclen mit Lithiumalkylen.....</i>	<i>64</i>
<b>3.5</b>	<b>Pentylsodium als Deprotonierungsreagenz.....</b>	<b>65</b>
<b>3.6</b>	<b>[LiAlMe<sub>4</sub>] als Deprotonierungsreagenz .....</b>	<b>67</b>
<b>3.7</b>	<b>Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt (1a): Entfernen der freien TMTAC-Einheit .....</b>	<b>70</b>
3.7.1	<i>Zinn-Lithium-Austausch .....</i>	<i>70</i>
3.7.2	<i>Versuchte Lithiierung eines GaMe<sub>3</sub>·TMTAC-Addukts.....</i>	<i>72</i>
3.7.3	<i>Variation der Reaktionsbedingungen bei der Lithiierung von TMTAC.....</i>	<i>74</i>
<b>3.8</b>	<b>Umsetzungen von Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-an)-Addukt (1a) mit Chlortrialkylsilanen .....</b>	<b>77</b>
3.8.1	<i>(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (14).....</i>	<i>78</i>
3.8.2	<i>(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethylsilan (15) .....</i>	<i>78</i>
3.8.3	<i>(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan (16).....</i>	<i>79</i>
<b>3.9</b>	<b>Lithiierung von silylfunktionalisiertem TMTAC und dessen Derivate .....</b>	<b>81</b>
3.9.1	<i>(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilylmethylolithium (17).....</i>	<i>81</i>
3.9.2	<i>Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium (18) bzw. -gallium (19).....</i>	<i>83</i>
<b>3.10</b>	<b>(1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)diethylaluminium (20) und -gallium (21)] .....</b>	<b>86</b>
<b>3.11</b>	<b>Versuchte Darstellung des (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)di-tert-butylgallium .....</b>	<b>92</b>
<b>3.12</b>	<b>Versuchte Lithiierung von Urotropin .....</b>	<b>95</b>

3.13	Versuchte Deprotonierung des 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-ZnMe <sub>2</sub> -Addukts mit <i>t</i> BuLi .....	97
3.14	Exkurs: Umsetzungen von Selten-Erdmetall Tetramethylaluminaten mit dem N-Heterocyclus TMTAC.....	101
4	Zusammenfassung und Summary .....	114
4.1	Zusammenfassung.....	114
4.2	Summary.....	120
5	Experimenteller Teil .....	125
5.1	Analytische Methoden .....	125
5.1.1	Kernresonanzspektroskopie.....	125
5.1.2	Elementaranalysen .....	125
5.1.3	Infrarotspektroskopie .....	126
5.1.4	Massenspektren .....	126
5.1.5	Röntgenographische Strukturbestimmungen.....	126
5.1.6	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen .....	126
5.2	Allgemeine Arbeitstechniken.....	127
5.3	Ausgangsverbindungen .....	127
5.4	Synthese der Vorstufen .....	128
5.4.1	Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolin .....	128
5.4.2	Bis(3-dimethyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan.....	128
5.4.3	Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan .....	129
5.4.4	1,4,8,11-Tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan .....	130
5.4.5	1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6,2,1,1]dodecan.....	130
5.4.6	1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosan .....	131
5.4.7	1-Dimethyl-aminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (A) und 1-Diethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (B).....	131
5.4.8	1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraazacyclohexan.....	133

5.4.9	<i>1-Methyl-1,3-oxazolidine und 1-Methyl-1,3-perhydrooxazine</i> .....	134
<b>5.5</b>	<b>Synthese der Zielverbindungen</b> .....	<b>135</b>
5.5.1	<i>Bis[2,5-dimethyl-2,5-diazacyclopent-1-yl]lithium]-(1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan)-Addukt (2)</i> .....	135
5.5.2	<i>Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (3)</i> .....	136
5.5.3	<i>Bis(2-deuterio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan</i> .....	137
5.5.4	<i>Zwischenprodukt der Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (4)</i> .....	137
5.5.5	<i>Synthese des Yttrium-Derivates 5</i> .....	138
5.5.6	<i>Umsetzung der Verbindung 3 mit Benzophenon und anschließende saure Aufarbeitung zum Hydroxydiphenylacetaldehyd</i> .....	139
5.5.7	<i>Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan</i> .....	140
5.5.8	<i>Bis(2-deuterio-3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan (6)</i> .....	141
5.5.9	<i>MeLi·TMTAC-Addukt (7)</i> .....	141
5.5.10	<i>6,13-Bis(trimethylsilyl)-1,4,8,11-tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan</i> .....	142
5.5.11	<i>Lithiierungsversuche des 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6,2,1,1]dodecans</i> .....	143
5.5.12	<i>Lithiierungsversuch des 1-Dimethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexans (A) und 1-Diethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexans (B)</i> .....	143
5.5.13	<i>Lithiierungsversuche des 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraazacyclohexans</i> .....	144
5.5.14	<i>Lithiierungsversuche des 1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosans</i> .....	144
5.5.15	<i>Versuche der direkten Lithiierung von O-Heterocyclen wie 1,3-Dioxan und 1,3-Dioxolan</i> .....	145
5.5.16	<i>Versuchte Lithiierung von N/O-Heterocyclen wie 1-Methyl-1,3-oxazolidin und 1-Methyl-1,3-perhydrooxazin</i> .....	145
5.5.17	<i>Darstellung von Na-TMTAC (8) und deuteriertem TMTAC</i> .....	145
5.5.18	<i>Darstellung von Aluminiumtetramethylolithium</i> .....	146
5.5.19	<i>LiAlMe<sub>4</sub>·TMTAC-Addukt (9)</i> .....	147
5.5.20	<i>LiAlMe<sub>4</sub>·DMDAP-Addukt</i> .....	147
5.5.21	<i>LiAlMe<sub>4</sub>·TMTAC·12-Krone-4-Addukt</i> .....	148
5.5.22	<i>Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl]lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt (1)</i> .....	149
5.5.23	<i>(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)tributylzinn (10)</i> .....	150

5.5.24	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium ( <b>11</b> ) .....	150
5.5.25	$\text{AlMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{tBuGa} \cdot \text{TMTAC}$ -Addukt ( <b>12</b> ) .....	151
5.5.26	Trimethyl[2-(vinylloxy)ethoxy]silan ( <b>13</b> ) .....	152
5.5.27	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan ( <b>14</b> ) .....	153
5.5.28	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethylsilan ( <b>15</b> ) .....	154
5.5.29	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan ( <b>16</b> ) .....	155
5.5.30	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilyl-methylolithium ( <b>17</b> ) .....	156
5.5.31	Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium ( <b>18</b> ) .....	157
5.5.32	Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]gallium ( <b>19</b> )	158
5.5.33	Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylaluminium] ( <b>20</b> ).....	159
5.5.34	Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium] ( <b>21</b> ).....	160
5.5.35	Umsetzung von Li-TMTAC ( <b>1a</b> ) mit Di-tert.-butylgalliumchlorid ( <b>22</b> ).....	161
5.5.36	$\text{AlMe}_2\text{tBu} \cdot \text{Urotropin}$ -Addukt ( <b>23</b> ).....	161
5.5.37	Versuchte Lithiierung des 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-Dimethylzink-Addukts ...	162
5.5.38	1,3-Bis(trimethylaluminium)-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan-Addukt ( <b>24</b> ).....	163
5.5.39	$\text{Y}_3[\text{C}(\text{AlMe}_3)_3][\text{CH}_2\text{AlMe}_2]_2[\text{Me}][\text{TMTAC}]$ ( <b>25</b> ).....	164
5.5.40	(TMTAC) $\text{Sm}(\text{Me}_3\text{AlCH}_2\text{AlMe}_2\text{CH}_2\text{AlMe}_3)$ ( <b>26</b> ) und $\text{Sm}_3[\text{C}(\text{AlMe}_3)_3][\text{CH}_2\text{AlMe}_2]_2[\text{Me}]$ - [TMTAC] ( <b>27</b> ) .....	165
<b>6</b>	<b>Röntgenstrukturteil .....</b>	<b>166</b>
	<b>Dank.....</b>	<b>174</b>
	<b>Eigene Publikationen.....</b>	<b>176</b>
	<b>Curriculum Vitae.....</b>	<b>177</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>178</b>

## Verwendete Abkürzungen

Å	Ångström
$\delta$	chemische Verschiebung
Abb.	<b>Abbildung</b>
AlMe <sub>3</sub>	Trimethylaluminium
Äquiv.	Stoffmengenäquivalent
Ax	<b>axial</b>
br	<b>breit</b>
Bsp.	<b>Beispiel</b>
Bu	<b>Butyl</b>
<i>n</i> BuLi	<b><i>n</i>-Butyllithium</b>
<i>t</i> BuLi	<b><i>t</i>-Butyllithium</b>
bzw.	<b>beziehungsweise</b>
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<b>deutertes Benzol</b>
CIPE	<b>Complex-Induced Proximity Effect</b>
d <sub>8</sub> -THF	<b>deutertes Tetrahydrofuran</b>
d <sub>8</sub> -Tol	<b>deutertes Toluol</b>
DMDAP	<b>1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan</b>
DMDAC	<b>1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan</b>
Et	<b>Ethyl</b>
GaMe <sub>3</sub>	Trimethylgallium
h	Stunde(n)
Hz	<b>Hertz</b>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
Li-TMTAC	<b>Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]-(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt</b>
Me	<b>Methyl</b>
M	<b>Molar</b>
Min.	<b>Minute(n)</b>
NMR	<b>Kernresonanzspektroskopie [<i>engl.</i> Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)]</b>
Ph	<b>Phenyl</b>

PMDTA	<i>N,N,N',N'',N''</i> - <b>Pentamethyl</b> diethylentriamin
ppm	millionstel Teil(e) [ <i>engl.</i> <b>part(s) per million</b> ]
RT	<b>Raum</b> temperatur
TMCDA	<i>N,N,N',N'</i> - <b>Tetramethyl</b> cyclohexan-1,2- <b>diamin</b>
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> - <b>Tetramethyl</b> ethylendiamin
TMMDA	<i>N,N,N',N'</i> - <b>Tetramethyl</b> methylendiamin
TMTAC	1,3,5- <b>Trimethyl</b> -1,3,5- <b>triazacyclohexan</b>
z. B.	zum <b>B</b> eispiel





---

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

---

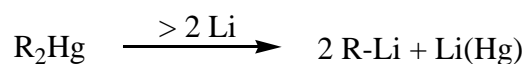
*»An die Luft gebracht, verbrennt es (festes  $\text{CH}_3\text{Li}$ ) mit explosionsartiger Heftigkeit. Die auftretende Flamme besitzt die schöne Rotfärbung, welche für die Lithiumflamme charakteristisch ist. Da zahlreiche aus der roten Flamme fortgeschleuderte Funken gelbglühend sind, gewährt das Abbrennen von Lithiummethyl einen prächtigen Anblick«<sup>[1]</sup>*

WILHELM SCHLENK

Lithium und seine Verbindungen sind schon seit vielen Jahren bekannt und insbesondere lithiumorganische Verbindungen erreichten in den letzten vierzig Jahren in der präparativen Chemie einen immer höheren Stellenwert. Im Jahre 1817 wurde das Element Lithium von J. A. ARFVEDSON, einem Schüler von J. J. BERZELIUS, entdeckt,<sup>[2]</sup> der die Anwesenheit eines fremden Elementes in den Mineralien Petalit ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) und Spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) feststellte. Daher leitet sich der Name von dem griechischen Wort  $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ , *lithos*, Stein ab. C. G. GMELIN gelang innerhalb kurzer Zeit die Darstellung einer Reihe von Lithiumsalzen, und er erkannte zudem das Auftreten einer roten Flammenfärbung durch Lithiumverbindungen.<sup>[3]</sup> Das reine Metall konnte erstmals im Jahre 1818 von H. DAVY durch die Elektrolyse von Lithiumcarbonat dargestellt werden. Größere Mengen des Elementes konnten allerdings erst 37 Jahre später, 1855, durch BUNSEN und MATIessen isoliert werden. Wichtige Anwendungsbereiche finden sich gegenwärtig in der Herstellung von Schmierfetten (z. B. Lithiumstearat), als Kohlendioxidfänger in geschlossenen Räumen (als Lithiumhydroxid) oder als Zementverfestiger (z. B. Lithiumsulfat).<sup>[4]</sup> Außerdem wird es als Legierungsmetall, z. B. für Radlager bei Eisenbahnen (mit Blei) oder in der Weltraumtechnik (mit Magnesium) verwendet. Eine herausragende Rolle spielt das Lithium in der Batterieindustrie wegen der Energiedichte, der hohen Zellspannung und einer geringen Selbstentladung. Aufgrund des niedrigsten chemischen Potentials bei vergleichsweise geringem Gewicht,

ist Lithium in besonderem Maße als Anode in elektrochemischen Zellen geeignet. Lithiumbatterien finden heute im zivilen Leben breite Anwendung, z. B. in Fotokameras oder Herzschrittmachern, und auch Mobiltelefone und Laptops werden vermehrt mit Lithiumakkus ausgerüstet. Lithium ist zwar als Rohstoff über die ganze Welt verteilt, aber immer nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Zudem ist zur Gewinnung bisher viel Energie und Aufwand notwendig. Die Nachfrage nach dem Leichtmetall wird jedoch in den nächsten Jahren enorm steigen, vor allem durch seinen Einsatz in Lithium-Ionen-Akkus in Hybrid-Fahrzeugen. Lithium wird gegenwärtig zu mehr als 75% aus den Restlösungen ausgetrockneter Salzseen im Hochgebirge Südamerikas, den so genannten Salaren, gewonnen.<sup>[5]</sup> Die größten Reserven liegen in den Salzseen Salar de Uyuni (Bolivien, geschätzt auf ungefähr 10 Milliarden Tonnen) und Salar de Atacama (Chile, 40 % der weltweiten Lithium-Reserven). Weltweit werden im Jahr derzeit rund 90.000 Tonnen Lithiumcarbonat gefördert, das sind rund 17.000 Tonnen Lithium, die Reserven liegen bei 58 Millionen Tonnen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , etwa 11 Millionen Tonnen Lithium. Weitere 3000 Tonnen Lithium werden in Form von lithiumhaltigem Gestein gewonnen, jedoch ist dies Material nicht für die Herstellung von Lithium-Ionen-Akkus geeignet. Aus diesem Grund wird es fast ausschließlich für die Glas- und Keramikproduktion verwendet.

Die ersten lithiumorganischen Verbindungen konnten erst 100 Jahre nach der Entdeckung des Lithiums synthetisiert werden. Den Grundstein legten W. SCHLENK und J. HOLTZ mit der erfolgreichen Synthese von lithiumorganischen Verbindungen wie Methyllithium, Ethyllithium und Phenyllithium aus Quecksilberalkylverbindungen (Gleichung 1)<sup>[1]</sup> und der Entwicklung spezieller Schutzgastechiken zur Handhabung dieser reaktiven Substanzen. Weitergeführt wurden diese Untersuchungen von WITTIG<sup>[6,7,8]</sup>, GILMAN<sup>[9,10,11]</sup> und ZIEGLER.<sup>[12]</sup>



**Gleichung 1**

Organolithiumverbindungen sind durch die stark polarisierte Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Metallatom hochreaktive Verbindungen, die sich an der Luft teilweise von selbst entzünden. Obwohl die Differenz der Elektronegativität eine ionische Bindung vermuten lässt, zeigt z. B. die Löslichkeit vieler Organolithiumverbindungen ( $n\text{BuLi}$ ,  $t\text{BuLi}$ ) in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan, dass der Bindung auch kovalenter Charakter zugeschrieben werden kann.<sup>[13,14,15]</sup> Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang auch die Ausbildung von Aggregaten der Organo-

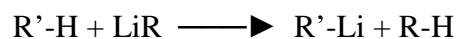
lithiumverbindungen, auf die später noch genauer eingegangen wird. JEMMIS und GOPAKUMAR fassen in einem Übersichtsartikel die Untersuchungen zur C-Li Bindung zusammen und kommen zu dem Schluss, dass der kovalente und ionische Aspekt stark vom chemischen Kontext abhängt und somit von Verbindung zu Verbindung variiert.<sup>[16]</sup> Heute werden Lithiumorganyle als hoch reaktive Nukleophile und Basen verwendet. Bevorzugt werden sie eingesetzt für Deprotonierungs- und Substitutionsreaktionen an Elektrophile wie Halogenalkyle, Aldehyde, Ketone und Michael-Akzeptoren, die von weiterem Nutzen für die organische Synthese und für industrielle Anwendungen sein können. Die bis heute wichtigste Anwendung in der Industrie beschreibt die Funktion der Lithiumalkyle als anionische Initiatoren in der Olefinpolymerisation.<sup>[17]</sup> Stärker als in der Polymerindustrie wächst allerdings die Anwendung von Lithiumalkylen in der organischen Synthese. Die besonderen Eigenschaften der Organolithiumverbindungen, wie die kommerzielle Verfügbarkeit zu vergleichsweise niedrigen Preisen, sowie eine hohe Reaktivität und Selektivität, haben diesen Verbindungen zu einer wichtigen Stellung in der organometallischen Synthese verholfen.

Die Darstellung der Lithiumalkyle erfolgt sowohl im Labor als auch in der Industrie nach dem so genannten Direktverfahren, bei dem ein Organylhalogenid auf das Lithium einwirkt (Gleichung 2).



**Gleichung 2**

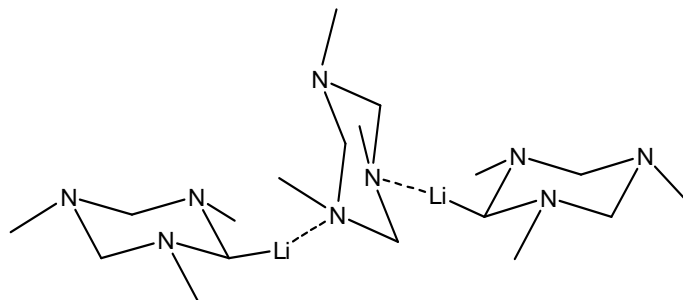
Nach diesem Verfahren werden Lithiumalkyle, wie Methyllithium, *tert.*-Butyllithium und *n*-Butyllithium, technisch in großen Mengen gewonnen. Sie sind wichtige Basen für Deprotonierungsreaktionen CH-acider Verbindungen. Auf diese Weise können weitere Organolithiumverbindungen synthetisiert werden (Gleichung 3).



**Gleichung 3**

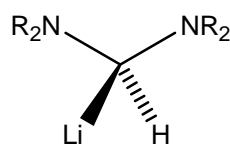
Diese deprotonierende Lithiierung wird durch die Anwesenheit eines funktionalen Heteroatoms (nicht N, O oder F) in der Nachbarposition erleichtert.<sup>[18]</sup> Nicht nur Organolithiumverbindungen sondern allgemein Organometallverbindungen tragen oft Elektronendonorguppen, die für charakteristische Reaktivitäten dieser Verbindungen verantwortlich sind.

Im Jahr 1996 wird das erste Mal von einer Verbindung berichtet, bei der ein Lithiumatom als Akzeptor über eine Methingruppe an zwei Stickstoffatome als Donoren verbrückt ist,<sup>[19]</sup> bevor X. TIAN im Jahr 2005 die Aufklärung der Struktur des Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]-(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukts (Schema 1.1) im Festkörper gelang.<sup>[20]</sup>



**Schema 1.1**

Ziel dieser Arbeit ist es, solche diamino-funktionalisierten Carbanionen (Schema 1.2) zu synthetisieren und diese bezüglich der Selektivität ihrer Lithiierung zu untersuchen. Es

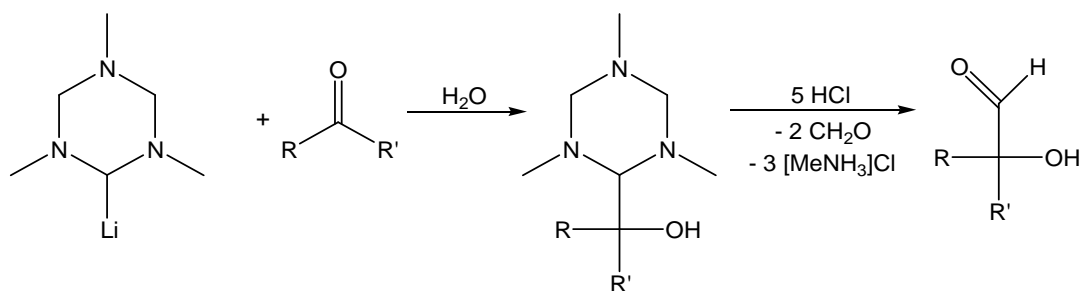


**Schema 1.2**

stellt sich die Frage, ob auch bei diesen Verbindungen die Deprotonierung an der endocyclischen Methylengruppe auftritt, einer Position, die durch die freien Elektronenpaare der geminalen Stickstoffdonoren am entstehenden Carbanion nicht favorisiert erscheint. Dazu soll zunächst der Mechanismus der zugrunde liegenden Reaktionen geklärt und generelle Prinzipien erkannt werden, um dann weitere möglichst leicht zugängliche Carbanionen mit zwei N-Substituenten bereitzustellen. Dabei wird das Konzept des Komplex-induzierten Näherungseffekts (complex induced proximity effect, CIPE) als Leitbild verwendet.<sup>[66]</sup> Im Mittelpunkt des Konzepts steht eine Präkoordination der Reaktanden über ihre funktionellen Gruppen, in diesem Fall koordinieren die Donoratome an die Lithiumatome des Lithiumalkyls, wodurch die reaktiven Gruppen in räumliche Nähe gebracht werden. Durch das Verstehen des Lithiierungsmechanismus könnten Vorhersagen über die Deprotonierungsstelle konkretisiert werden. Es sollen geeignete Abfangexperimente von Zwischenstufen der Lithiierung bei tiefen Temperaturen unternommen werden und parallel dazu sollen quantenchemische Rechnungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen. Zusätzlich sollen theoretische Elektronendichtetopologien dieser Lithio-Carbanionen bestimmt und

analysiert werden, um vor allem die Bindungssituation der Lithiumatome und der Carbanionen weiter zu untersuchen.

Solche diamino-substituierten Carbanion-Reagenzien können in der organischen Synthese eine wichtige Rolle im nukleophilen Acyl-Gruppen-Transfer einnehmen. Das (2,4,6-Tri-methyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium kann analog zu den lithiierten 1,3-Dithianen bei der COREY-SEEBACH-Methode als umgepoltes Formyl-Anion-Äquivalent bei der Umsetzung mit Ketonen wie z. B. Benzophenon eingesetzt werden (Schema 1.3).<sup>[21]</sup>



Schema 1.3

Dabei bietet es gegenüber der klassischen COREY-SEEBACH-Methode den Vorteil, bei der Aufarbeitung ohne toxische Quecksilber- oder Thallium-Salze auszukommen. Es sollen somit neue generell anwendbare Reagenzien zur Umpolung von Aldehyden entwickelt werden.

Zur Modifizierung der Reaktivität dieser diamino-substituierten Carbanionen ist eine Variation der Metalle vorgesehen. Die Synthesen dieser Organometallverbindungen der Elemente Silicium, Aluminium, Gallium und Zinn ergeben neue Metallverbindungen mit M-CN<sub>2</sub>-Einheiten, analog zu den Diphosphinomethaniden, bei denen bereits bewiesen ist, dass sie eine äußerst facettenreiche Koordinationschemie besitzen.<sup>[22]</sup>

Die vorliegende Arbeit bietet also die Möglichkeit eine Lithium-Carbanionenchemie zu untersuchen, die strukturell und mechanistisch interessante Aspekte birgt und gleichzeitig neue Ansätze für eine Entwicklung wichtiger Synthesereagenzien darstellt.

---

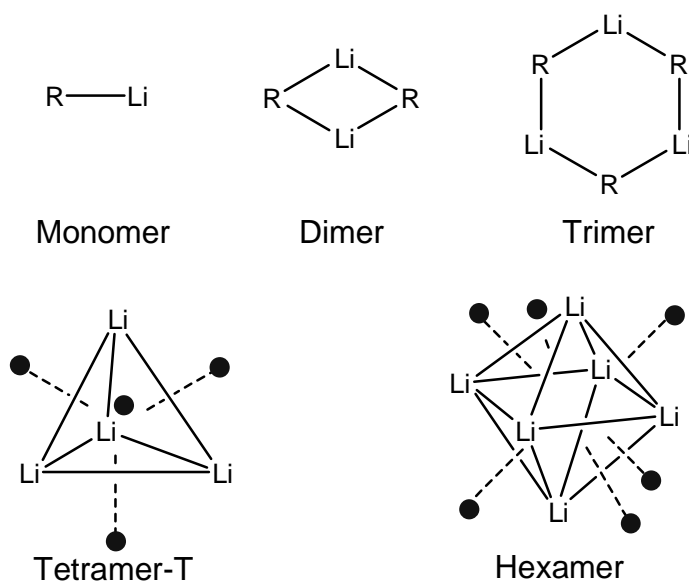
## 2 Kenntnisstand

---

### 2.1 Organolithium-Verbindungen

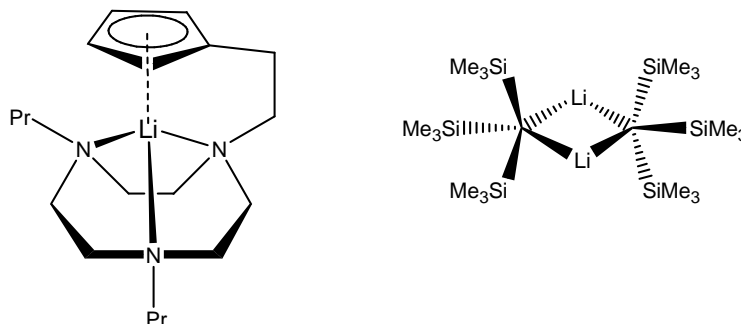
Bei der Betrachtung metallorganischer Verbindungen spielen Organolithium-Reagenzien eine wichtige Rolle. Sie sind eine der vielseitig einsetzbaren Reagenz-Klassen in der Chemie. Lithiumalkyle werden aufgrund ihrer stark polaren Lithium-Kohlenstoffbindung als hoch reaktive Nukleophile und Basen eingesetzt. SCHLENK und HOLTZ haben mit der Entwicklung der Inertgas-Technik die Basis gelegt, um diese reaktiven Verbindungen handzuhaben.<sup>[1]</sup> Durch ein gestiegenes Interesse an der Organolithium-Chemie und neue Methoden der Strukturermittlung stieg die Zahl aufgeklärter Molekülstrukturen in den letzten Jahren fast exponentiell an, so dass für das Jahr 2010 mit bis zu 1600 ermittelten Strukturen von Lithiumorganylen gerechnet werden kann.<sup>[23]</sup>

Eine wichtige Eigenschaft der Organolithium-Verbindungen ist ihre Neigung, im Festkörper, in Lösung und sogar in der Gasphase oligomere Einheiten zu bilden. Bekannt sind Monomere, Dimere, Trimere, Tetramere, Hexamere und Polymere (Schema 2.1),



**Schema 2.1:** Aufbau der verschiedenen Aggregationen von Organolithium-Verbindungen.

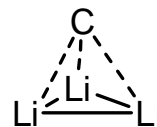
wobei Monomere und Dimere nur mit sterisch sehr anspruchsvollen Gruppen wie z. B.  $\text{LiC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2[\{\text{cyclo-N}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_3\}^i\text{Pr}_2]$ <sup>[24]</sup> und  $[\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ <sup>[25]</sup> stabil sind (Schema 2.2).



Schema 2.2

Diese Modi niedriger Aggregation treten jedoch praktisch nur in Fällen donor-stabilisierter Organolithium-Verbindungen auf, wobei neutrale Lewis-Basen wie Diethylether,<sup>[26]</sup> Tetrahydrofuran<sup>[27]</sup> und TMEDA als stabilisierende Agentien fungieren.

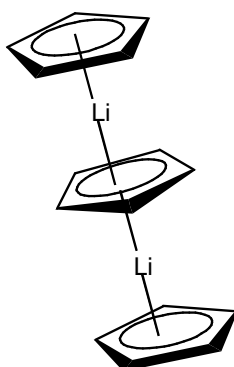
Wesentlich häufiger tritt ein tetraedrischer  $\text{Li}_3\text{C}$  Kern auf, der als ein  $\text{Li}_3$ -Dreieck, über dessen Fläche sich ein Donoratom befindet, beschrieben werden kann (Schema 2.3). Weitere Aggregation führt zu tetraedrischen



$\text{Li}_4$ -Kernen in Tetrameren oder oktaedrischen  $\text{Li}_6$ -Kernen in Hexameren.

Schema 2.3

Beispiele für die Aggregation als Tetramer stellen  $[\text{MeLi}]_4$  und  $[t\text{BuLi}]_4$  dar. Beim  $[i\text{PrLi}]_6$  liegt im Festkörper ein oktaedrischer  $\text{Li}_6$ -Kern vor, bei dem sich über sechs der acht  $\text{Li}_3$ -Dreiecke eine Isopropylgruppe befindet, die anderen beiden lokalisieren sich an den gegenüberliegenden Seiten des Oktaeders.<sup>[28]</sup> Die polymere Anordnung von Lithiumalkylen enthält  $\text{Li}_n$ -Ketten ( $n = 1, 2, 4$ ), die über Brückenmoleküle verknüpft sind. Ein Beispiel hierfür ist Cyclopentadienyllithium,<sup>[29]</sup> bei dem die Lithiumatome, ähnlich einem Sandwich-Komplex, zwischen zwei Cyclopentadienyleinheiten lokalisiert sind (Schema 2.4).

Schema 2.4: Struktur des  $[\text{LiCp}]_n$ .

Die Strukturen von MeLi, *n*BuLi und *t*BuLi und die Art ihrer Aggregation im Festkörper und in Lösung sollen genauer im nächsten Abschnitt behandelt werden.

### 2.1.1 Strukturprinzipien bekannter Lithiumorganyle

#### Methylithium/Ethyllithium:

Methylithium ist die kleinste Organolithiumbase, die im Festkörper als dreidimensional verknüpfte tetramere Einheiten (MeLi)<sub>4</sub> vorliegt. Die Struktur des Methylithiums wurde erstmals 1964 von WEISS durch Pulverdiffraktometrie ermittelt.<sup>[30]</sup> Kurz zuvor klärte DIETRICH die Struktur des tetrameren Ethyllithiums auf - die erste Organolithium- und sogar Organoalkalimetall-Verbindung.<sup>[31]</sup> MeLi liegt wie Ethyllithium als tetramere Struktureinheit vor. Je vier Lithiumatome bilden einen Tetraeder. Über jeder Tetraederfläche befindet sich eine Methylgruppe. Methylithium ist schlecht löslich in nicht-donierenden Lösungsmitteln und ist deswegen nur als Lösung in Ether erhältlich. Lewis-Basen wie THF, TMEDA oder Diethoxymethan sind nicht in der Lage das (MeLi)<sub>4</sub>-Tetraeder aufzubrechen. Dies ist anschaulich in der Struktur des (MeLi·THF)<sub>4</sub>-Addukts gezeigt, in der die einzähnigen THF-Liganden an die Lithiumatome des Tetraeders koordinieren (Abbildung 2.1).<sup>[32]</sup>

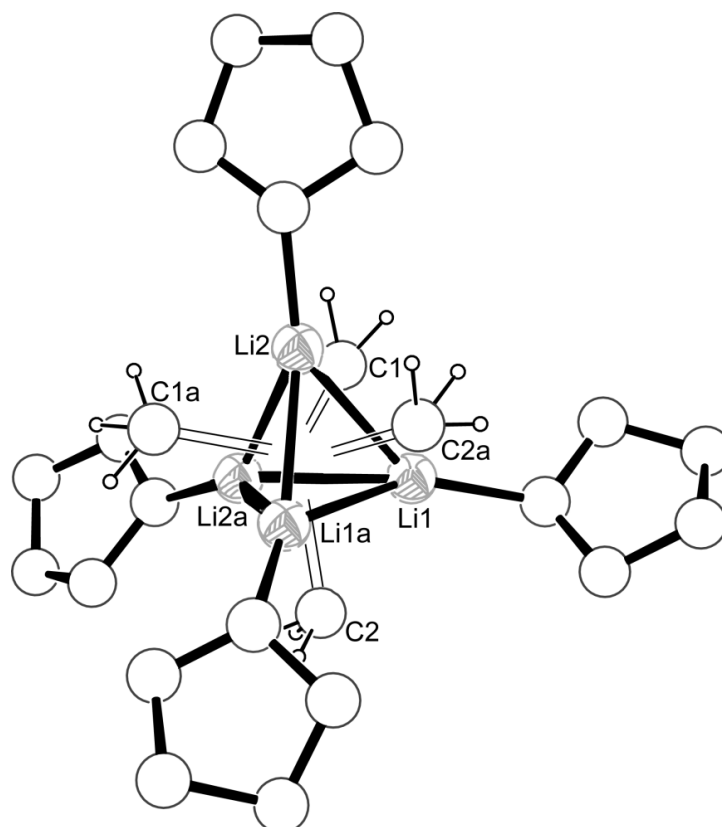


Abbildung 2.1: Molekülstruktur des (MeLi·THF)<sub>4</sub>-Addukts.

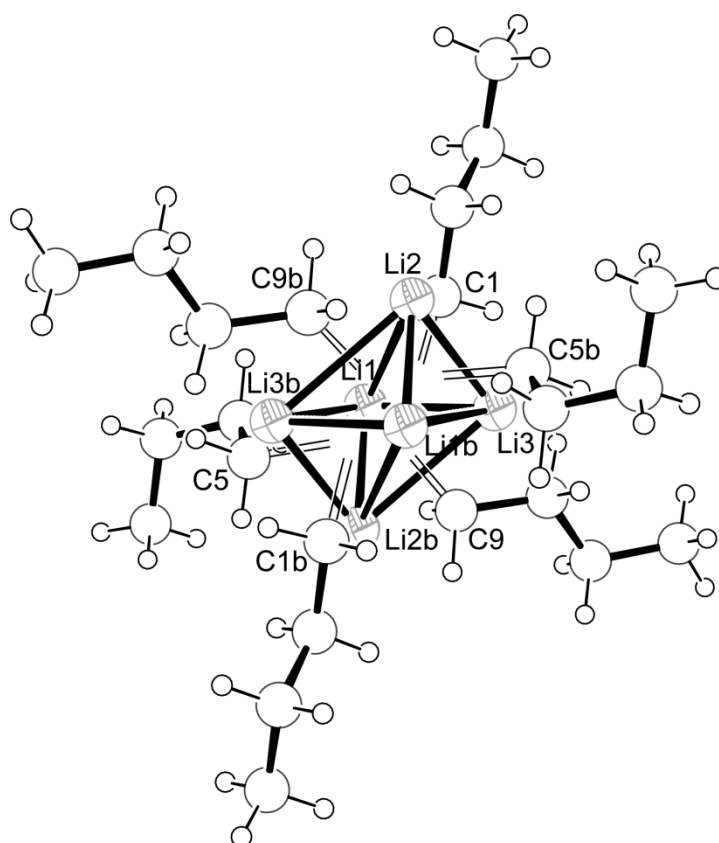


Aufgrund der hohen Stabilität des  $\text{Li}_4$ -Tetraeders sind nur drei dimere MeLi-Strukturen bekannt: Addukte mit (-)-Sparteïn bzw. (+)-Sparteïn und mit (*R,R*)-TMCDA.<sup>[33]</sup>

Die im Gegensatz zu den höheren Lithiumalkylen geringere Flüchtigkeit und Löslichkeit kann durch die elektrostatischen Bindungskräfte  $\text{Li}^{\delta+} \cdots \text{CH}_3^{\delta-}$  zwischen benachbarten  $(\text{MeLi})_4$ -Einheiten erklärt werden.

### *n*-Butyllithium:

*n*BuLi ist die meist genutzte Alkylolithiumbase und dient als Katalysator bei der Herstellung eines naturähnlichen Kautschuks aus Isopren.<sup>[34]</sup> Im Festkörper liegt *n*BuLi als Hexamer mit einem  $\text{Li}_6$ -Oktaeder vor, wobei sich auf sechs von acht Flächen die Alkylgruppen befinden (Abb. 2.2).<sup>[26]</sup>

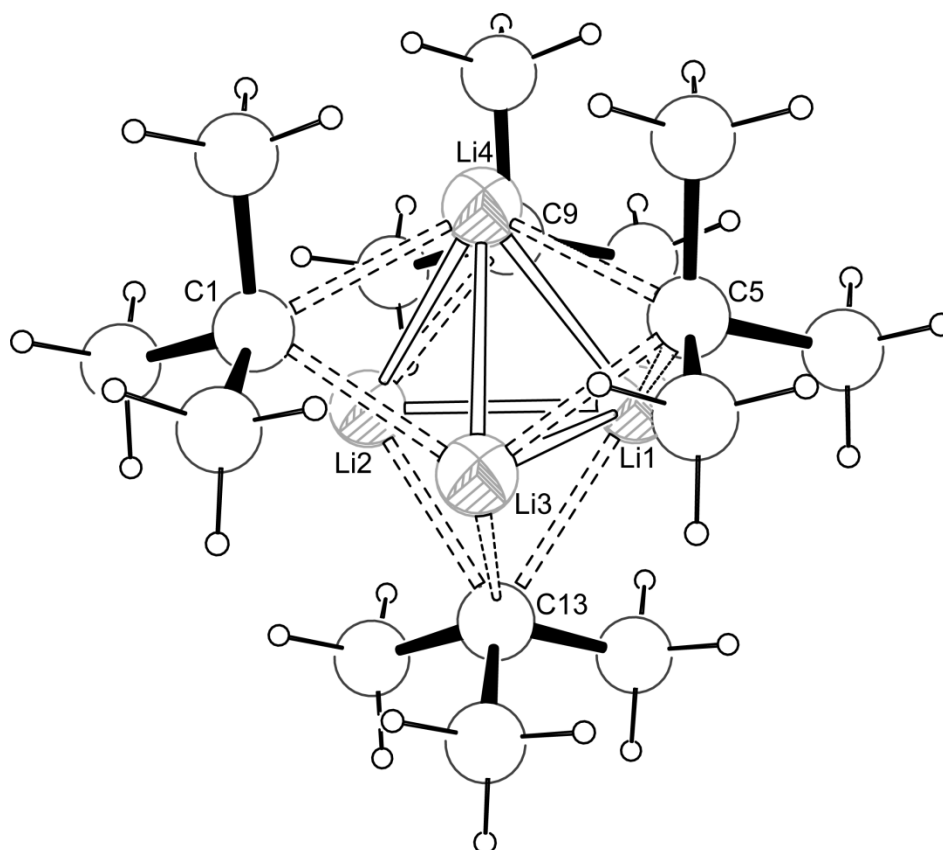


**Abbildung 2.2:** Molekülstruktur von *n*-Butyllithium:  $(n\text{BuLi})_6$ .

Bei Zugabe von TMEDA wird der  $\text{Li}_6$ -Oktaeder aufgebrochen und es entsteht ein Dimer  $[\text{TMEDA} \cdot n\text{BuLi}]_2$ .<sup>[35]</sup> Eine polymere Struktur von *n*BuLi wird mit Dimethoxyethan gefunden<sup>[35]</sup> und mit THF bildet es ein Tetramer, in dem das Sauerstoffatom an die Lithiumatome koordiniert.<sup>[35]</sup> Eine Deaggregation zum Dimer wird erreicht bei der Adduktbildung mit (-)-Sparteïn und (*R,R*)-TMCDA.<sup>[33a,36]</sup> Bisher sind keine Monomeren-Einheiten von *n*BuLi bekannt.

***t*-Butyllithium:**

Aufgrund des hohen carbanionischen Charakters ist *t*BuLi die reaktivste Alkyllithiumbase, die sogar in der Lage ist, THF zu zersetzen. Der große sterische Anspruch der *tert.*-Butylgruppe führt zur Deaggregation von kleineren Addukten. Im Festkörper liegt *t*BuLi wie MeLi als Tetramer vor, bei dem sich die *tert.*-Butylgruppen auf den vier Flächen des Tetraeders befinden (Abb. 2.3).<sup>[26]</sup> Die größere Sperrigkeit der *tert.*-Butylgruppen verhindert im Gegensatz zum MeLi die weitere Verknüpfung der Tetraeder, was sich z. B. in der guten Löslichkeit von *t*BuLi in Hexan zeigt.



**Abbildung 2.3:** Molekülstruktur von *t*-Butyllithium: (*t*BuLi)<sub>4</sub>.

Im Gegensatz zum *n*BuLi sind monomere Strukturen von *t*BuLi bekannt; mit (–)-Sparteïn, (*R,R*)-TMCDA und Tetramethylethylendiamin (TMEDA) konnten Monomere isoliert werden.<sup>[37,38,44]</sup> In Diethylether deaggregiert *t*BuLi zum Dimer (*t*BuLi·Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.<sup>[26]</sup>

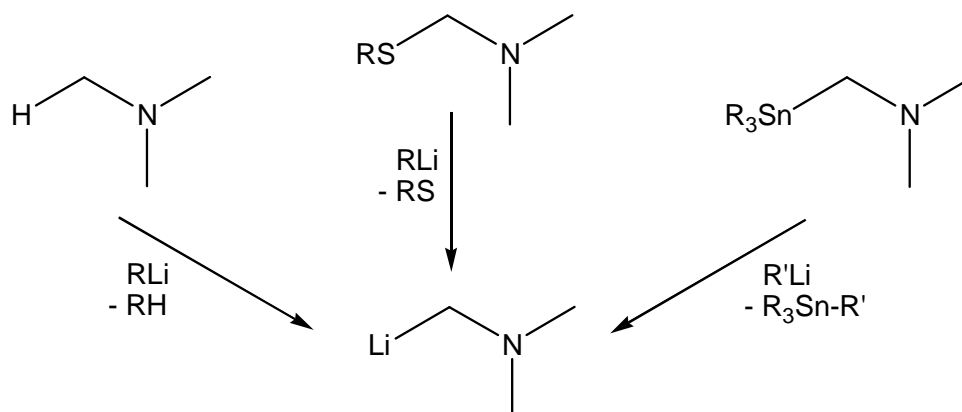
Wie nun schon bei den Strukturbeschreibungen von MeLi, *n*BuLi und *t*BuLi erwähnt, ist der Grad der Assoziation entscheidend durch die Natur des Lösungsmittels geprägt. In Kohlenwasserstoffen liegt *n*BuLi als Hexamer<sup>[39]</sup> und *t*BuLi als Tetramer<sup>[40]</sup> vor, in Donorsolventien wird ein niedrigerer Aggregationsgrad festgestellt.<sup>[41]</sup> Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der Deaggregationseffekte von verschiedenen Donor-Basen in Bezug auf die drei meist verwendeten Lithiumalkyle.

**Tabelle 2.1:** Deaggregationseffekte von stabilisierenden Donorreagenzien.

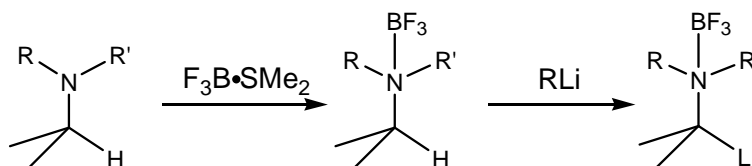
LiR	Lösungsmittel	Assoziat	Literatur
MeLi	Kohlenwasserstoff	Tetramer	[26]
	THF, Et <sub>2</sub> O	Tetramer	[32]
	TMEDA	Tetramer	[42]
<i>n</i> BuLi	Kohlenwasserstoff	Hexamer	[26]
	THF	Tetramer	[35]
	TMEDA	Dimer	[43]
<i>t</i> BuLi	Kohlenwasserstoff	Tetramer	[26]
	Et <sub>2</sub> O	Dimer	[26]
	TMEDA	Monomer	[44]

### 2.1.2 $\alpha$ -Lithiierte Amine mit N-Donorfunktion

Lithiumorganyle mit einer N-Donorfunktion in  $\beta$ -Stellung zum Metallatom erfahren aufgrund ihres hohen synthetischen Potentials große Aufmerksamkeit. Die Darstellung  $\alpha$ -lithierter Amine ohne zusätzliche aktivierende Funktionen gestaltet sich jedoch meist sehr schwierig, da Aminogruppen Carbanionen in  $\alpha$ -Stellung destabilisieren, da sich die negative Ladung des Carbanions und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms gegenseitig abstoßen und eine Delokalisierung in energetisch nahe liegende Orbitale nicht erfolgt.<sup>[45,46]</sup> Deshalb lassen sich nur wenige Amine direkt am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom metallieren (Schema 2.5). Wegen der auftretenden Schwierigkeiten  $\alpha$ -lithiierte Amine zu synthetisieren, wurde versucht, alternative Synthesewege zu diesen Reagenzien zu finden.

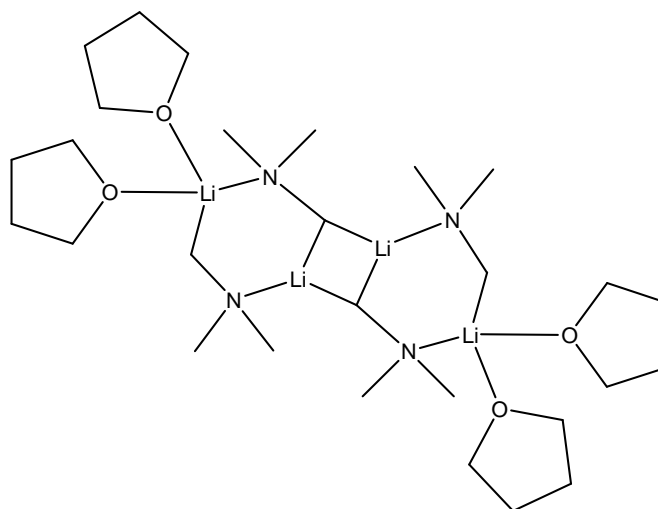
**Schema 2.5:** Darstellung  $\alpha$ -lithierter Amine.

Eine Möglichkeit,  $\alpha$ -lithiierte Amine darzustellen, ist die reduktive Lithiierung durch Spaltung einer Heteroatom-C-Bindung, wobei als Heteroatome z. B. S oder Te zum Einsatz kommen (Schema 2.5).<sup>[47,48]</sup> Die Strategie des Zinn-Lithium-Austausches, entdeckt von SEYFERTH Ende der fünfziger Jahre, ist die am meisten verwendete Methode (Schema 2.5).<sup>[49]</sup> Eine Möglichkeit der Darstellung von  $\alpha$ -lithiierten Boran-Addukten ist die Deprotonierung von Aminoboranen. (Schema 2.6).<sup>[45b,50]</sup>



**Schema 2.6:** Lithiierung von Aminoboran-Addukten.

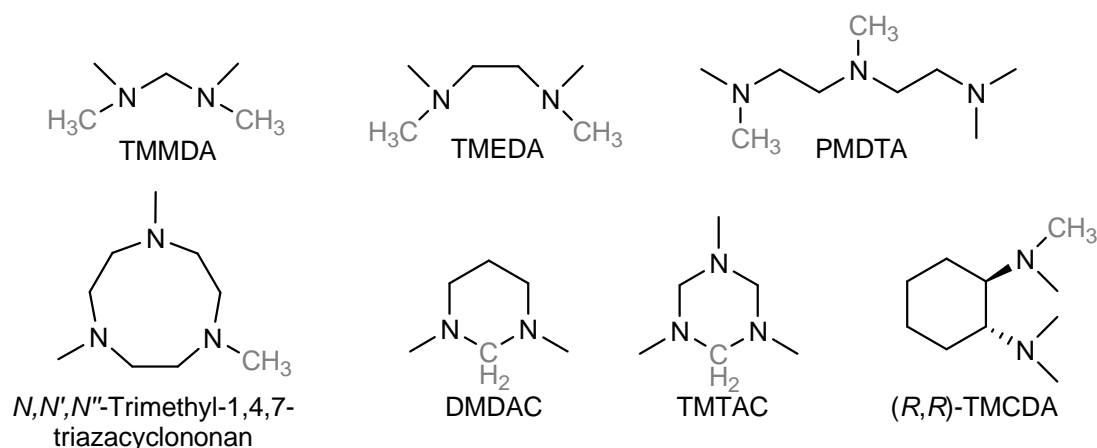
An dieser Stelle sollen einige Beispiele von  $\alpha$ -lithiierten Aminen aufgezeigt werden, von denen im Gegensatz zu den stabilisierten Phosphinomethyl- ( $R_2PCH_2Li$ ) und Thiomethyl-Lithium-Verbindungen ( $RSCH_2Li$ ) aufgrund der oben genannten Schwierigkeiten noch nicht viele bekannt sind. Über den Weg des Zinn-Lithium-Austausches gelang PETERSON im Jahre 1971 die Darstellung des einfachen  $\alpha$ -lithiierten Amins  $RR'NCH_2Li$ .<sup>[51]</sup> C. STROHMANN konnte einen weiteren Zugang zu diesen  $\alpha$ -lithiierten Aminen,  $RR'NCH_2Li$ , durch Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung schaffen.<sup>[52]</sup> Strukturelle Untersuchungen wurden z. B. unternommen für die Verbindungen  $[LiCH_2NMe_2] \cdot 4THF$ ,<sup>[53]</sup>  $[LiCH_2NPh_2] \cdot 3THF$  und  $[LiCH_2NC_5H_{10}] \cdot 2THF$ ,<sup>[54]</sup> die durch Transmetallierung der Zinn-Analoga mit  $nBuLi$  dargestellt werden.  $[LiCH_2NMe_2] \cdot 4THF$  liegt im Festkörper als Tetramere mit einem planaren  $Li_2C_2$ -Ring vor, in dessen Mittelpunkt das Inversionszentrum liegt (Schema 2.7).



**Schema 2.7:** Tetramere Struktur von  $[LiCH_2NMe_2] \cdot 4THF$ .

### 2.1.3 Durch direkte Deprotonierung dargestellte amino-substituierte Carbanionen

Bisher bekannte  $\alpha$ -lithiierte Amine, die durch direkte Deprotonierung synthetisiert werden konnten, sind lithiiertes TMEDA, TMMDA, PMDTA, TMCDA und  $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan. Im Gegensatz zu diesen werden DMDAC und TMTAC an der endocyclischen Methylengruppe zwischen zwei Stickstoffatomen und nicht wie die erstgenannten an einer Methylgruppe der Stickstoffatome deprotoniert (Schema 2.8).



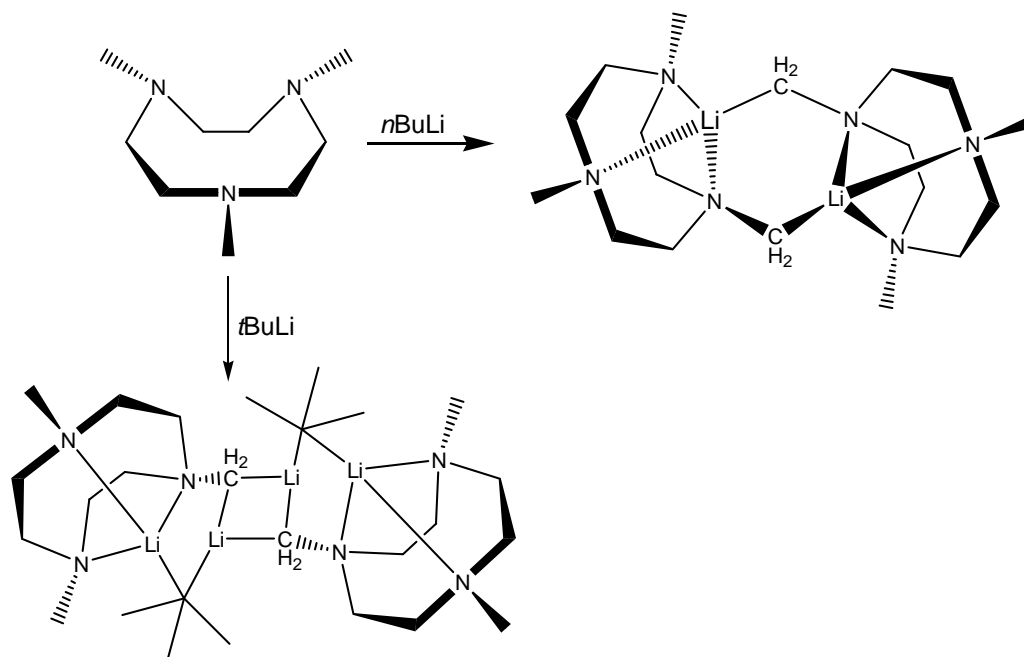
Schema 2.8

Diese  $\alpha$ -lithiierten Verbindungen sollen im Weiteren genauer betrachtet werden:

- a Terminal lithiierte N-Me-Gruppen ( $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, (R,R)-TMCDA, PMDTA)
- b Lithiierung von TMMDA
- c Lithiierung von TMEDA
- d Lithiierungen von TMTAC und DMDAC

#### a.1 $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan:

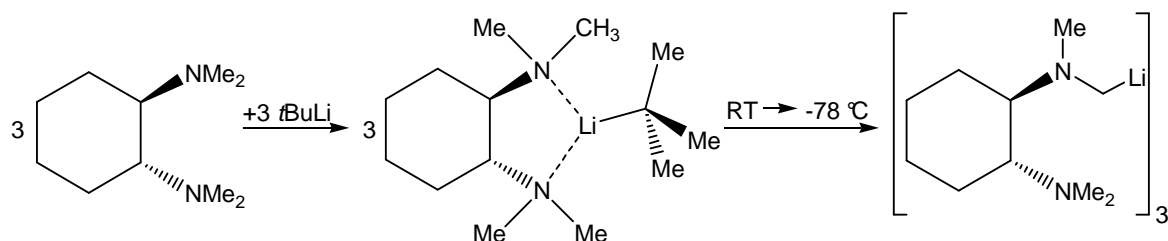
Von der Arbeitsgruppe um J. ARNOLD konnte das  $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan mit  $n\text{BuLi}$  an einer der drei Methylgruppen monolithiiert werden (Schema 2.9).<sup>[55]</sup> Wird anstelle von  $n\text{BuLi}$  das Lithiumalkyl  $t\text{BuLi}$  verwendet, findet die Deprotonierung auch an der Methylgruppe statt, jedoch liegt das Produkt als Addukt dieser  $\alpha$ -lithiierten Verbindung und einem  $t\text{BuLi}$ -Monomer vor.



**Schema 2.9:** Lithiierung von *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.

### a.2 (*R,R*)-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin ((*R,R*)-TMCDA):

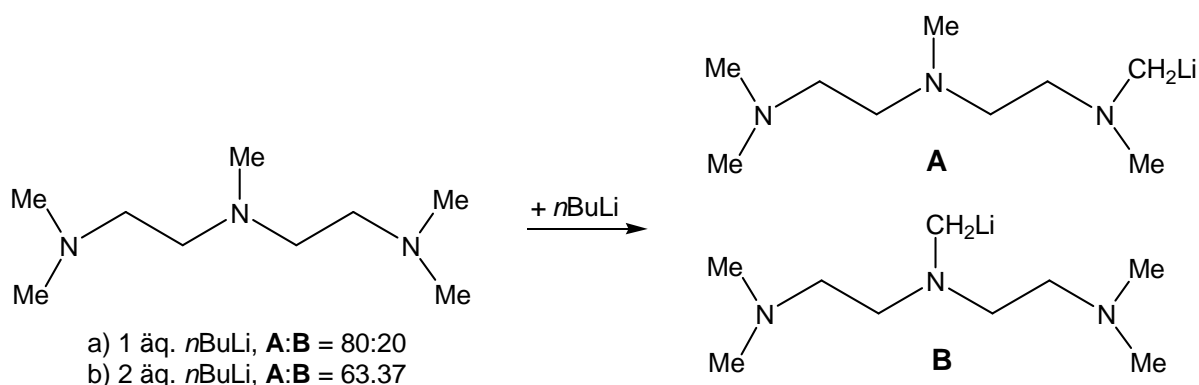
Durch gezielte Untersuchung der Addukte von Alkylolithium-Verbindungen mit Polyaminen und deren Deprotonierungsreaktionen ist es C. STROHMANN und Mitarbeitern in den letzten Jahren gelungen, Zugang zu einer Reihe interessanter lithierter Verbindungen zu schaffen wie z. B. von (*R,R*)-TMCDA. Bei der Reaktion mit drei Äquivalenten *t*BuLi wird (*R,R*)-TMCDA an einer der Methylgruppen der Stickstoffatome deprotoniert (Schema 2.10). Auch gelang es ihnen, ausgehend von *t*BuLi das (*R,R*)-TMCDA bei tiefen Temperaturen zum Komplex [*t*BuLi·(*R,R*)-TMCDA] umzusetzen, der beim Aufwärmen zum oben genannten  $\alpha$ -lithiierten (*R,R*)-TMCDA reagiert.<sup>[37]</sup> Die Reaktivität dieser Produkte wurde aber bisher nicht weiter ausgelotet und von keinen Ausbeuten der Lithiierungsprodukte berichtet.



**Schema 2.10:** Umsetzung von (*R,R*)-TMDCA mit *t*BuLi.

### a.3 *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA):

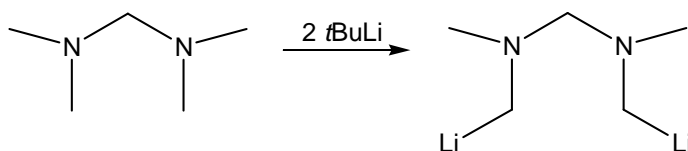
Erstmals wurde 1992 von G. W. KLUMPP von der einfachen direkten Lithiierung des dreizähligen Liganden PMDTA mit einem Äquivalent *n*BuLi berichtet.<sup>[56]</sup> Die Deprotonierung des PMDTA konnte 2007 von der Arbeitsgruppe um C. STROHMANN aufgeklärt werden. PMDTA wird bei der Umsetzung mit *n*BuLi entweder an der mittel- oder an einer der endständigen Methylgruppen einfach deprotoniert (Schema 2.11). Die Regioselektivität der Lithiierung wird entscheidend durch die Bildung des Komplexes  $[(n\text{-BuLi})_2\cdot\text{PMDTA}]_2$  bestimmt.<sup>[57]</sup>



Schema 2.11: Deprotonierung von PMDTA mit *n*BuLi.

### b *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin (TMMDA):

TMMDA ist das einzig bekannte doppelt lithiierte Amin, es wurde erstmals von der Arbeitsgruppe von H. H. KARSCH bei der Umsetzung von TMMDA mit zwei Äquivalenten *t*BuLi synthetisiert. Die Deprotonierung findet selektiv an beiden endständigen Methylgruppen statt (Schema 2.12).<sup>[58]</sup> Bei dieser Synthese konnten hohe Ausbeuten von 67 % erreicht werden. Das lithiierte TMMDA ist das einzige amino-substituierte Lithio-Carbanion, das bisher wirklich als Synthesebaustein genutzt wurde.<sup>[58]</sup>



Schema 2.12: Zweifache Deprotonierung von TMMDA.

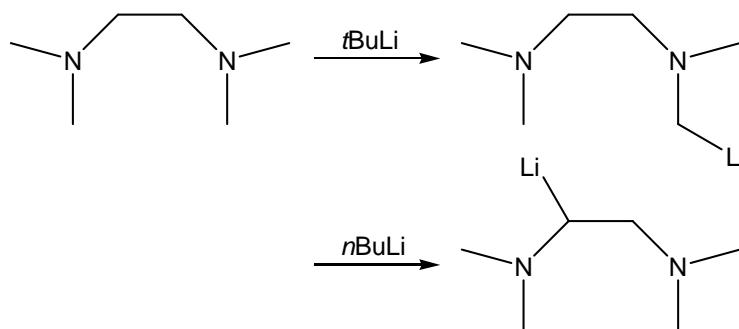
**c *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA):**

Über die einfache Deprotonierung von TMEDA wurde zum ersten Mal im Jahr 1987 von der Arbeitsgruppe um F. H. KÖHLER berichtet.<sup>[59]</sup> Dabei wurde TMEDA mit einem Äquivalent *n*BuLi bzw. *t*BuLi umgesetzt und die entstehenden Carbanionen mit Trimethylzinnchlorid abgefangen, wobei im ersten Fall die Methylen- (Ausbeute 5 %) und im zweiten Fall die Methylgruppe (Ausbeute 53 %) lithiiert wurde (Schema 2.13).

Einige Jahre danach konnte S. HARDER mono-lithiiertes TMEDA als Nebenprodukt bei einer Umsetzung von 2-Methyl-6-*tert.*-butylphenol mit BuLi/TMEDA kristallisieren.<sup>[60]</sup>

Im Jahr 2008 folgten weitere Untersuchungen zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lithiierung von TMEDA und dem Ethyl-substituierten Analogon TEEDA (*N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin).<sup>[61]</sup>

Das doppelt terminal lithiierte TMEDA kann nicht durch direkte Deprotonierung von TMEDA, sondern nur über die reduktive Lithiierung durch Spaltung einer  $\alpha$ -Heteroatom-C-Bindung<sup>[62]</sup> oder alternativ und in besseren Ausbeuten über einen Zinn-Lithium-Austausch synthetisiert werden.<sup>[63]</sup>



**Schema 2.13:** Reaktion von *n*- und *t*BuLi mit TMEDA.

Im Gegensatz zu den genannten Systemen gab es bisher keine formalen Carbanionen, welche direkt an zwei Amin-Funktionen gebunden sind, d. h. die durch direkte Deprotonierung an einer Methyleneinheit zwischen zwei Stickstoffatomen lithiiert wurde.

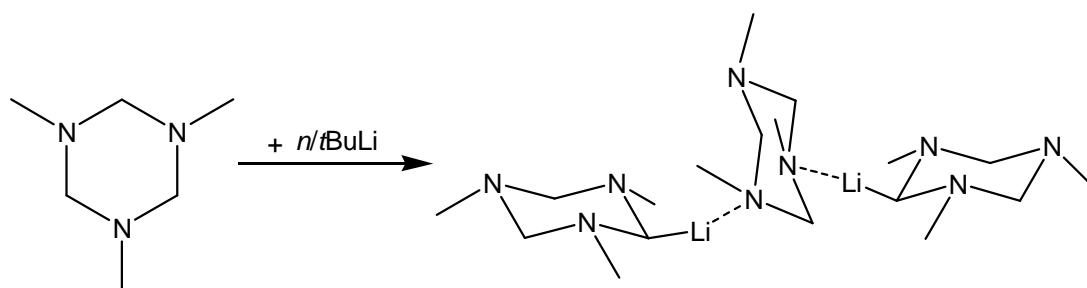
**d.1 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC):**

Im Jahre 1996 wurde erstmals von einer Lithiierung der endocyclischen Methylenbrücke zwischen zwei Stickstoffdonoren gesprochen. Die Gruppe um R. D. KÖHN deprotonierte das 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) mit *n*-Butyllithium und setzte die



lithiierte Spezies ohne sie zu isolieren mit  $D_2O$  um. In diesem Beitrag wird die Ausbeute des Produkts 2-Deuterio-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan mit 91 % angegeben.<sup>[19]</sup>

Aufgrund der Forschungsergebnisse von X. TIAN, der die Struktur des lithiierten 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans im Festkörper aufklären konnte, bei der es sich um ein Addukt aus zwei (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium-Einheiten und einer freien Einheit des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans handelt, erscheint die angegebene Ausbeute der genannten deuterierten Verbindung fragwürdig.<sup>[21]</sup> Die Deprotonierung findet selektiv an der Position des äquatorial-ständigen Wasserstoffatoms der Methylengruppe, die von zwei Stickstoffdonoren umgeben ist, statt (Schema 2.14). Eine vollständige Lithiierung konnte bisher nicht erreicht werden.



**Schema 2.14:** Lithiierung von TMTAC mit  $n\text{-}t\text{BuLi}$ .

Obwohl das offenkettige Aminoal TMMDA wie auch das cyclische TMTAC eine  $\text{CH}_2(\text{Me})\text{NCH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2$ -Einheit enthalten, wird TMMDA an den beiden Methyltermini, TMTAC jedoch an der scheinbar unvorteilhaft zu deprotonierenden Methyleneneinheit zwischen zwei deaktivierenden N-Funktionen deprotoniert.

Der Frage, ob das dritte N-Atom im Ring der Grund für die unterschiedliche Regioselektivität der Deprotonierung mit Lithiumalkylen ist, konnte erfolgreich mit einer Vergleichsreaktion mit dem Heterocyclus 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (DMDAC) beantwortet werden.

## d.2 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (DMDAC):

Der verwandte Heterocyclus 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (DMDAC), der ein ähnliches konformatives Verhalten zeigt wie TMTAC, aber kein drittes N-Atom enthält, wird ebenfalls wie letzteres selektiv zwischen den beiden N-Atomen deprotoniert.<sup>[21,64]</sup> In den erhaltenen Einkristallen dieses Produkts liegen neben den lithiierten tetrameren Substratmolekülen auch Tetramere von  $t\text{BuLi}$  vor (Schema 2.15, Abb. 2.4).

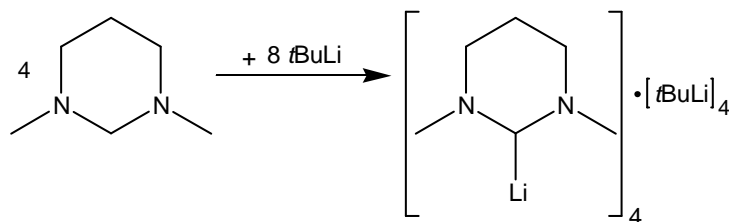
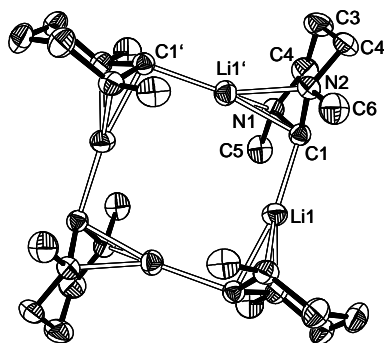
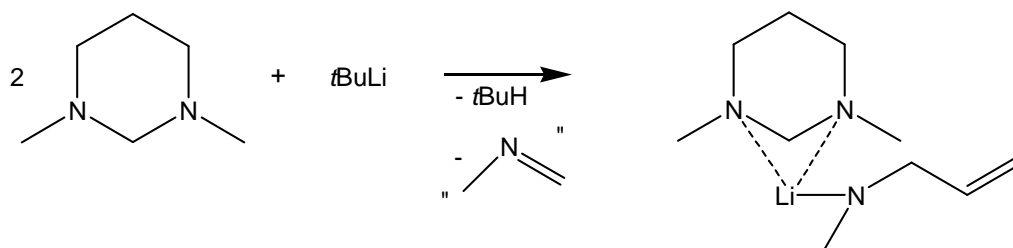
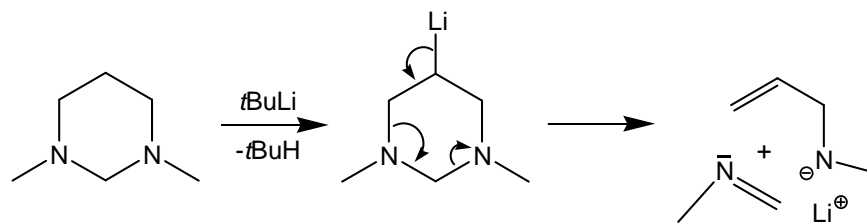
Schema 2.15: Lithiierung von DMDAC mit *t*BuLi.

Abbildung 2.4

Bei Wiederholung der Reaktion unter anderen Bedingungen konnte eine Abhängigkeit von der Konzentration des Lithiumalkyls zum Reaktionsprodukt festgestellt werden. Erfolgt die Umsetzung mit einer niedrigeren Konzentration des Lithiumalkyls und einer längeren Reaktionszeit, entsteht ein Dimer aus einem Lithiumallylmethylamid, komplexiert von zwei Einheiten DMDAC (Schema 2.16).<sup>[65]</sup>

Schema 2.16: Lithiierung von DMDAC mit *t*BuLi.

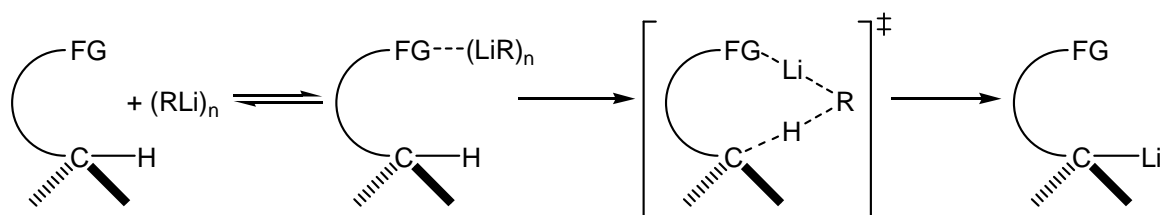
Dies lässt auf einen Abbau des Heterocyclus schließen als Folge einer Metallierung an der nicht stickstoff-flankierten Methylengruppe, der einzigen nicht zu einem N-Atom nachbarständigen und somit nicht deaktivierten Gruppe, was eine Spaltung der Aminoal-Einheit zur Folge hat (Schema 2.17).



Schema 2.17

## 2.2 Das Complex-Induced-Proximity Effect (CIPE)-Konzept

Das Konzept des Komplex-induzierten Näherungseffekts (complex induced proximity effect, CIPE) kann bei der Erklärung und der Voraussage von Regioselektivitäten bei Deprotonierungen hilfreich sein. Es kann generell bei der Aufklärung von Mechanismen in der Carbanionenchemie und bei der Planung organischer Synthesen herangezogen werden.<sup>[66]</sup> Lithiierungsmechanismen laufen oft als zweistufige Prozesse ab, wobei zunächst ein Prä-lithiierungskomplex entsteht, indem sich die funktionellen Gruppen für die gesteuerte Deprotonierung einander nähern und schließlich zur Alkaneliminierung führen (Schema 2.18).



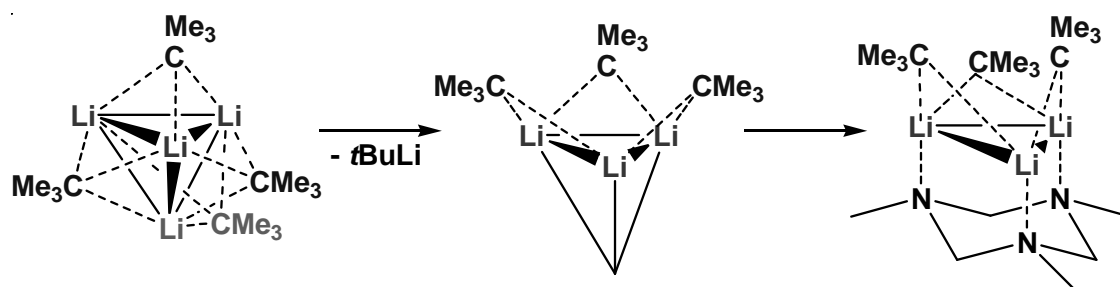
**Schema 2.18:** Deprotonierung eines organischen Substrats mit einer koordinationsfähigen funktionellen Gruppe FG durch eine Lithiumbase.

Durch die Aufklärung des Lithiierungsmechanismus könnten Vorhersagen über die Position der Metallierung konkretisiert werden. Um einen Einblick in den ablaufenden Mechanismus zu erlangen, ist die Isolierung von intermediären Zwischenstufen während des Reaktionsverlaufes gewinnbringend.

## 2.2.1 Anwendung des CIPE-Konzepts für Reaktionen von amino-substituierten Substraten mit Lithiumorganylen

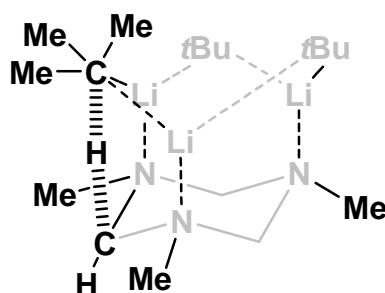
### Postulierter Deprotonierungs-Mechanismus von TMTAC:

Ein Zwischenprodukt der Lithiierung von TMTAC konnte von der Arbeitsgruppe um C. STROHMANN bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgefangen werden.<sup>[67]</sup> Drei *tert.*-Butylgruppen koordinieren an die Stickstoffatome des Heterocyclus TMTAC. Die Lithiumatome ordnen sich direkt über den Stickstoffdonoren des TMTAC-Rings an. Der postulierte Deprotonierungsmechanismus ausgehend vom tetrameren  $[\text{tBuLi}]_4$  führt über eine monomere Einheit  $\text{tBuLi}$  durch Herausschneiden einer Ecke des Tetraeders (Schema 2.19). Die verbleibenden drei  $\text{tBuLi}$ -Gruppen können durch einen dreizähnigen Liganden, in diesem Fall das TMTAC, stabilisiert werden. Das Carbanion einer der  $\text{tBuLi}$ -Einheiten



Schema 2.19: Abfangen eines Zwischenprodukts bei der Lithiierung von TMTAC mit  $\text{tBuLi}$ .

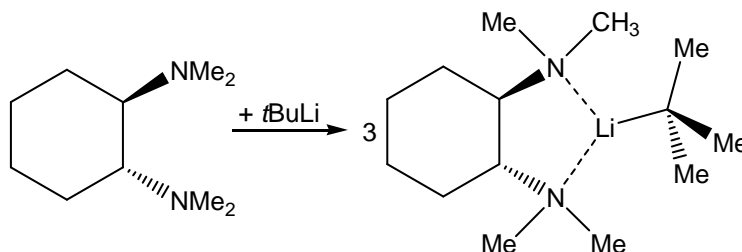
wird somit in die Nähe der Wasserstoffatome der Methylengruppe zwischen zwei N-Atome gebracht (Schema 2.20). Die Regioselektivität der  $\alpha$ -Lithiierung der Methylengruppe des TMTAC kann also mit Hilfe der Präkoordination des Lithiumalkyls entsprechend des CIPE-Konzepts verstanden werden.



Schema 2.20

**Lithiierung des (*R,R*)-TMCDA:**

Bei der Umsetzung von (*R,R*)-TMCDA mit einem Äquivalent *t*BuLi konnte von der Arbeitsgruppe um C. STROHMANN bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Zwischenstufe [*t*BuLi·(*R,R*)-TMCDA] isoliert werden (Schema 2.21).<sup>[37]</sup> Die *t*BuLi-Gruppe koordiniert an beide Stickstoffatome

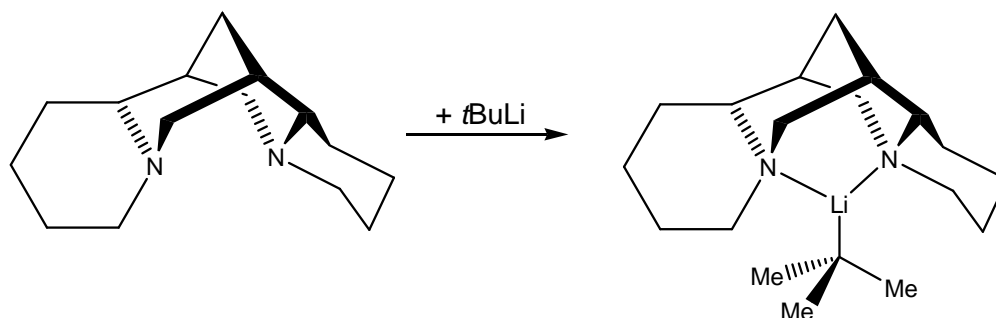


**Schema 2.21:** Darstellung von [*t*BuLi·(*R,R*)-TMCDA].

des (*R,R*)-TMCDA, somit wird das Carbanion der *t*BuLi-Einheit in räumliche Nähe zum zu abstrahierenden Proton gebracht. Dieser Abstand des Carbanions zum H-Atom beträgt  $3.177\text{ }\text{\AA}$ .

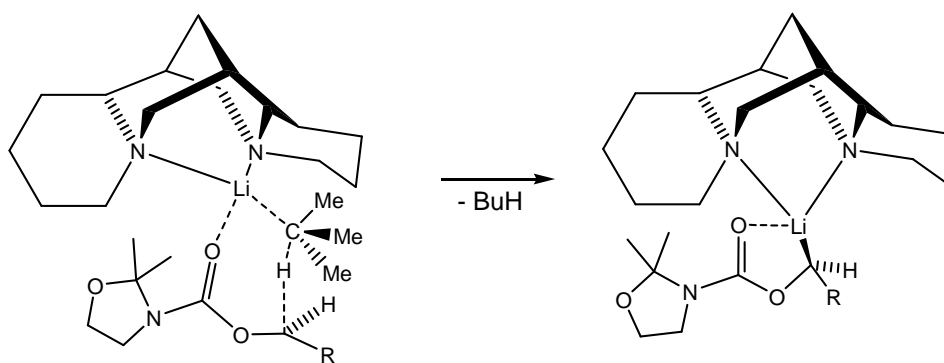
**Umsetzung von (–)-Sparteïn mit *t*BuLi:**

Wird *t*BuLi mit (–)-Sparteïn bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Reaktion gebracht, kann ein [*t*BuLi·(–)-Sparteïn]-Addukt bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert werden,<sup>[38]</sup> wobei die Verbindung im Festkörper als Monomer vorliegt (Schema 2.22). Eine monomere *t*BuLi-Einheit koordiniert an die beiden Stickstoffatome des Substrats.



**Schema 2.22:** Umsetzung von (–)-Sparteïn mit *t*BuLi.

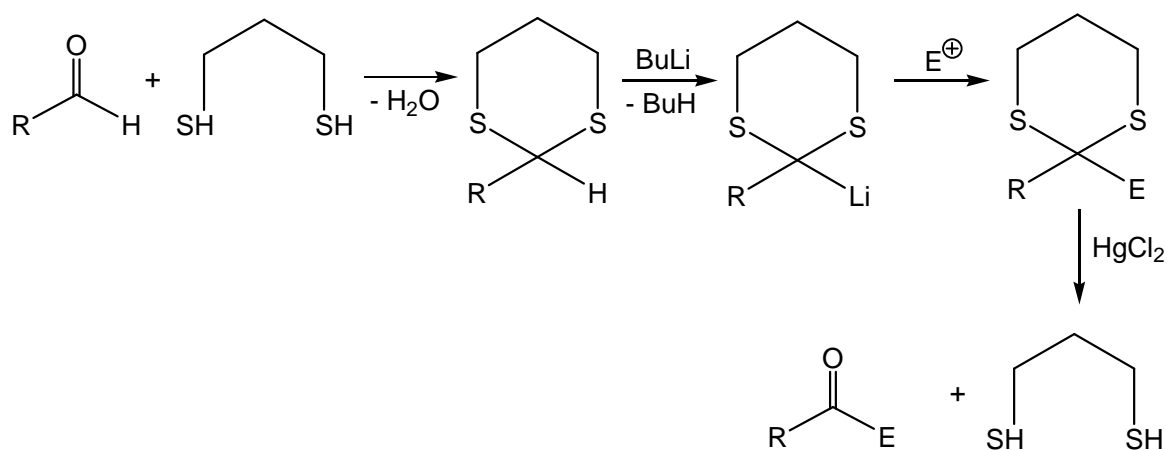
An dieser Stelle kann nun z. B. ein Carbamat mit einer Carbonylfunktion als funktionelle Gruppe eingeführt werden, die an das Lithiumatom vorkoordiniert, wobei das carbanionische Zentrum in die Nähe eines der beiden Wasserstoffatome gelangt (Schema 2.23).<sup>[68]</sup> In einem weiteren Schritt findet die Alkaneliminierung durch Deprotonierung statt und die  $\alpha$ -lithiierte Verbindung geht aus der Reaktion hervor.



**Schema 2.23:** Umsetzung des  $[t\text{BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteine}]\text{-Addukts}$  mit Carbamaten.

## 2.3 Umpolungsreaktionen

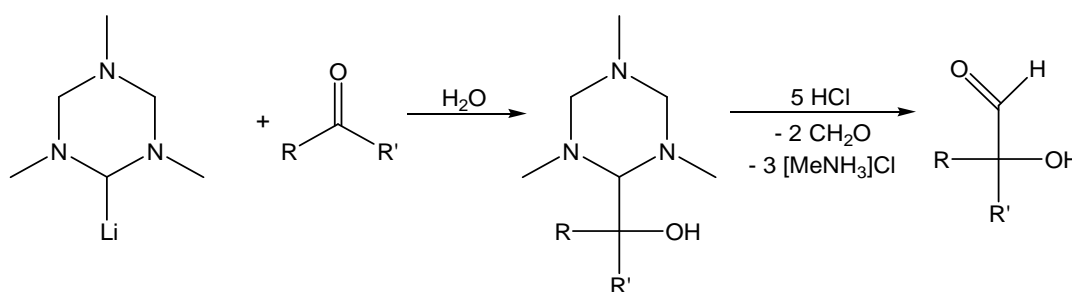
Eine wichtige Klasse von Reaktionen in der präparativen Chemie sind so genannte Umpolungsreaktionen, bei der die Polarität einer funktionellen Gruppe in einem Molekül umgekehrt wird. Ein bedeutender Vertreter solcher Reaktionen ist die Umpolung nach COREY und SEEBACH. Carbonylgruppen, die normalerweise am Carbonyl-Kohlenstoffatom von Nukleophilen angegriffen werden, können nach Umpolung selbst als Nukleophile mit einem Elektrophil reagieren.<sup>[69]</sup>



**Schema 2.24:** Die Umpolung nach COREY und SEEBACH.

Wie aus Schema 2.24 ersichtlich, bildet sich aus der Carbonylverbindung (hier: ein Aldehyd) und einem 1,3-Dithiol unter Abspaltung von Wasser ein 1,3-Dithian. Nach Deprotonierung mit einer Lithium-Base entsteht ein Produkt, das an dem Kohlenstoffatom lithiiert wird, das an zwei Schwefelatome gebunden ist, da diese die  $\alpha$ -Lithiierung begünstigen. Das entstehende Syntheseäquivalent eines Acylanions kann mit seinem freien Elektronenpaar dann ein Elektrophil  $\text{E}^+$  angreifen. Die anschließende Hydrolyse

setzt die Acylgruppe wieder in Freiheit. Ein deutlicher Nachteil dieser Reaktionsführung ist aber die Notwendigkeit, im letzten Schritt das *S,S*-Acetal mit Quecksilber- oder Thallium-Salzen aufarbeiten zu müssen. Die hohe Toxizität schließt deshalb eine Verwendung der COREY-SEEBACH-Reaktion z. B. bei der Arzneimittelherstellung aus. Jedoch ist bei Umpolungen der Weg über die COREY-SEEBACH-Reaktion nicht zwingend nötig. Vor kurzem konnte mit der lithiierten TMTAC-Spezies (Schema 2.14) anstelle des deprotonierten 1,3-Dithians die Anwendung als nukleophiles Transferreagenz für Acylgruppen gezeigt werden. Eine wässrig-saure Aufarbeitung liefert unter Abbau des TMTAC-Heterocyclus das acylierte Produkt ohne Einsatz von Hg- oder Tl-Salzen (Schema 2.25).<sup>[21]</sup>

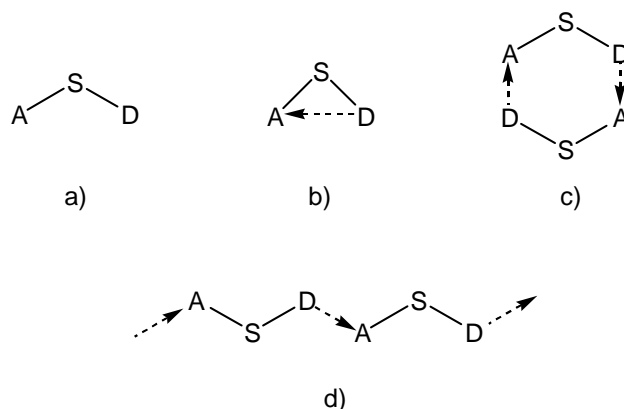


Schema 2.25

## 2.4 Organoerdmetall-Verbindungen mit Stickstoffdonorfunktion in $\beta$ -Position

Viele Organoerdmetallverbindungen tragen Donorgruppen, die für charakteristische Reaktivitäten dieser Verbindungen verantwortlich sind. Die ersten intramolekular stabilisierten Aluminiumorganyle wurden 1955 von BÄHR und MÜLLER synthetisiert.<sup>[70]</sup> Die vielfältige, sich daraus entwickelnde Chemie ist in einem Übersichtsartikel von G. J. GRUTER (Metalle der Gruppen 2, 12 und 13) umfassend dargestellt.<sup>[71]</sup> In den dort beschriebenen Verbindungen befinden sich meistens zwischen dem Akzeptoratom (Metallatom) und der Donorgruppe (Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatom) drei oder mehrere verbrückende Atome. Weniger bekannt sind Systeme, in denen sich Akzeptor- und Donorgruppe in geminaler Stellung zueinander befinden und nur durch ein Spaceratom getrennt sind. Mögliche

Wechselwirkungen in solchen Systemen sind in Schema 2.26 (A = Akzeptoratom, S = Spaceratom, D = Donoratom) dargestellt.



Schema 2.26

- a) keine Wechselwirkungen
- b) intramolekulare Wechselwirkungen unter Ausbildung einer Dreiringstruktur
- c) intermolekulare Koordination zu einem dimeren Sechsring
- d) intermolekulare Koordination zu einem oligomeren oder polymeren Aggregat

Der Arbeitsgruppe um N. W. MITZEL gelang es in den letzten Jahren, eine große Anzahl von Donor-Akzeptor-Systemen zunächst mit Silicium,<sup>[72]</sup> dann mit den Erdmetallen Aluminium und Gallium als Akzeptoratom zu synthetisieren. Gegenstand der Untersuchungen waren unter anderem Systeme, bei denen das Akzeptoratom (Al, Ga, In) über eine Methylenbrücke an ein Stickstoffatom als Donor (A-C-N-Einheit) verbrückt ist. Als Beispiel seien hier die Verbindungen  $\text{Me}_2\text{MCH}_2\text{NMe}_2$  (M = Al, Ga) genannt, die durch Transmetallierung von  $\text{LiCH}_2\text{NMe}_2$  synthetisiert werden und im Festkörper zu  $\text{M}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Sechsringen dimerisieren (Abb. 2.5).<sup>[73]</sup>

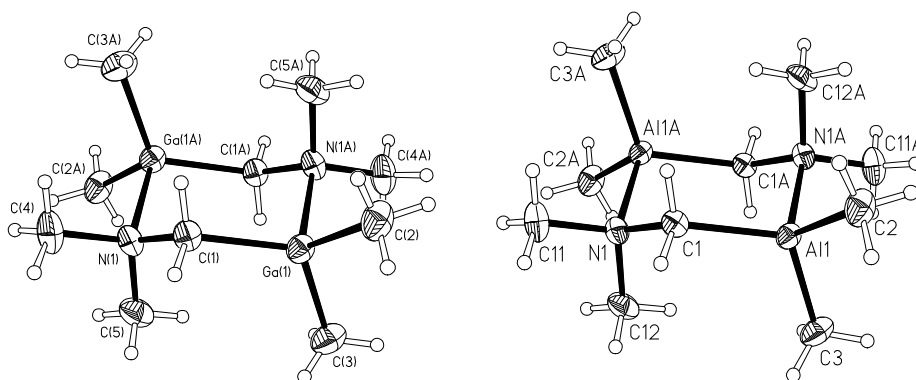
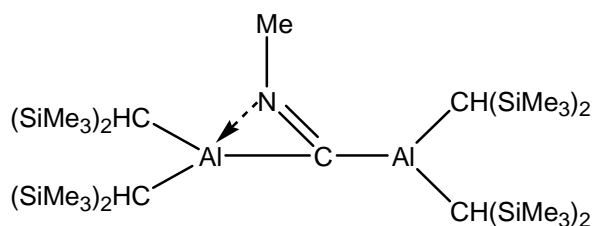


Abbildung. 2.5: Molekülstrukturen von  $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{NMe}_2]_2$  und  $[\text{Me}_2\text{GaCH}_2\text{NMe}_2]_2$ .



Diese Aggregation kann auch nicht durch Einführung von sterisch anspruchsvolleren Diisopropylgruppen am Metallatom aufgebrochen werden.<sup>[74]</sup>

Bis heute sind nur wenige Organoaluminiumverbindungen bekannt, die durch intramolekulare Wechselwirkungen stabile AlCN-Dreiringe ausbilden. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}]_2\text{Al}\}_2\text{C}=\text{NMe}$  (Schema 2.27), die durch die Insertion von Isocyaniden in die Al-Al-Bindung gebildet wird.<sup>[75]</sup> Die Situation am Al- und N-verbrückten Kohlenstoffatom muss in diesem Fall als nicht-klassisch beschrieben

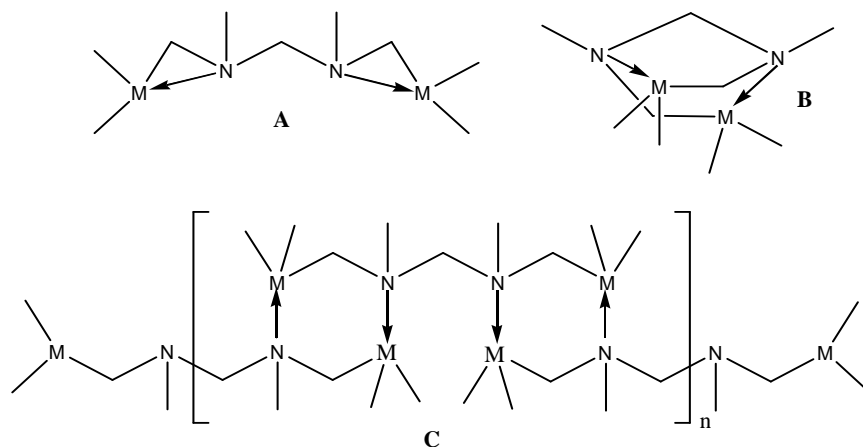


Schema 2.27

werden, da das Kohlenstoffatom formal zwei negative Ladungen trägt und zusätzlich noch Teil einer Iminofunktion ist. Im Gegensatz zu den Organoaluminiumverbindungen sind noch keine Organogalliumverbindungen mit GaCN-Dreiringen bekannt.<sup>[76]</sup>

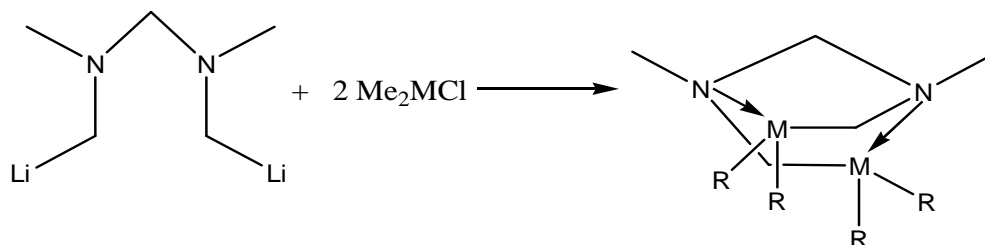
Verbindungen mit zwei funktionellen M-C-N-Einheiten in einem Molekül werden durch Transmetallierung eines zweifach lithiierten Amins mit Dimethylaluminium- und Dimethylgalliumchloriden synthetisiert. Als ein Beispiel für eine Verbindung mit zwei difunktionellen M-C-N-Einheiten gilt das von H. H. KARSCH dargestellte doppelt lithiierte Aminoal LiCH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>Li.<sup>[59]</sup>

Bei weiterer Umsetzung mit Organoerdmittelchloriden ergeben sich drei mögliche Aggregationsmuster dieser funktionellen Verbindungen: in zwei Dreiringen (A), in der Norbornanstruktur (B) oder in Sechsringen in einer polymeren Struktur (C) (Schema 2.28).



Schema 2.28

Beispiele für die Derivatisierung des zweifach lithiierten Amins sind die Verbindungen  $[\text{Me}_2\text{MCH}_2\text{NMe}]_2\text{CH}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ), die intramolekular zu Diazadimetallaheteronorboren-Strukturen mit  $\text{M}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Sechsringen aggregieren, die jeweils durch zwei dative N-M-Bindungen gebildet werden (Schema 2.29).<sup>[77]</sup> In den Verbindungen

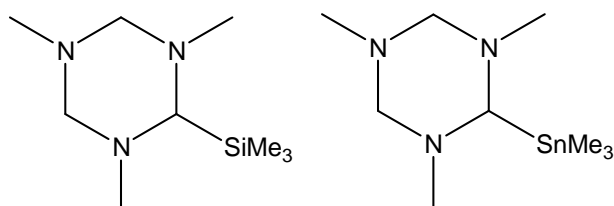


Schema 2.29

$[\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{NMe}]_2\text{CH}_2$  bleibt dieser Aggregationsmodus auch beim Ersetzen der Methylgruppen durch *tert.*-Butylgruppen am Aluminiumatom erhalten.<sup>[78]</sup>

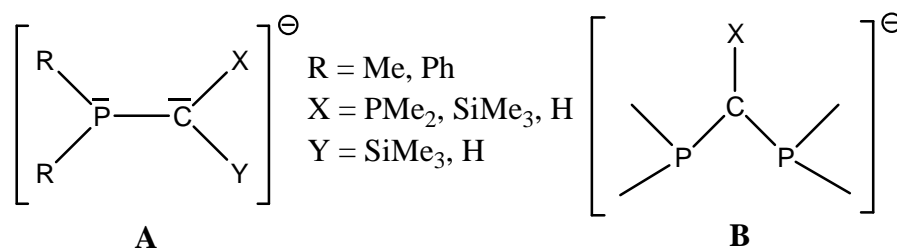
Weiterhin bleibt die Diazadimetallaheterobornan-Struktur bestehen, wenn die Methylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen auf eine Ethylenbrücke erweitert wird. Solche Verbindungen entstehen, wenn das zweifach terminal lithiierte Tetramethylethyldiamin (TMEDA) mit Dialkylmetallhalogeniden umgesetzt wird.<sup>[20]</sup>

Neuartige Verbindungen, in denen das Metallatom an ein diamino-substituiertes Carbanion gebunden ist und somit  $\text{M-CN}_2$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$ ) entstehen, konnten durch Transmetallierung des Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]-(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukts mit den entsprechenden Organometallhalogeniden synthetisiert werden. Als Beispiel sind hierfür das (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan und das (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylstannan (Schema 2.30) angeführt.<sup>[79]</sup>



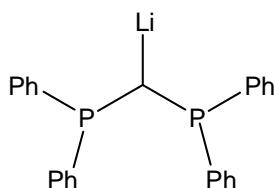
Schema 2.30

Der Vollständigkeit halber wird darauf hingewiesen, dass neben den Akzeptor-Donor-Systemen mit Stickstoffatomen auch Systeme mit Phosphor- und Schwefelatomen als Donoren gut bekannt sind – besonders zu den  $\alpha$ -metallierten Phosphinen, den Phosphino-methaniden (A), wurden seit Mitte der siebziger Jahre Untersuchungen von der Gruppe um H. H. KARSCH unternommen (Schema 2.31).<sup>[22]</sup>



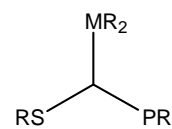
**Schema 2.31:** Phosphinomethanide (A) und Diphosphinomethanide (B).

Ein Beispiel für ein Phosphinomethanid ist das lithiierte Bisphosphin  $\text{Ph}_2\text{PCHLiPPh}_2$  (Schema 2.32).<sup>[80]</sup>



**Schema 2.32**

In  $\alpha$ -Stellung metallierte Sulfide (M-C-S) sind stabile Verbindungen aufgrund ihrer hohen Polarisierbarkeit und den tief liegenden Grenzorbitale der Schwefelatome.<sup>[50b]</sup> Im Jahr 2002 gelang C. LUSTIG die Darstellung des  $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{SMe}]_2$ ,<sup>[81]</sup> dem Analogon zu KARSCH'S Phosphorverbindung, das im Festkörper zu einem  $\text{Al}_2\text{C}_2\text{S}_2$ -Sechsring mit Sesselkonformation dimerisiert. Des Weiteren konnten Systeme mit einer RS-C(H)(M)-PR<sub>2</sub>-Einheit (M = Al, Ga) synthetisiert werden (Schema 2.33), die im Festkörper sowie in Lösung durch Bildung eines M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Sechsring dimerisieren.<sup>[82]</sup>



**Schema 2.33**

Einige Beispiele von  $\alpha$ -metallierten Phosphinen und Sulfiden sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

**Tabelle 2.2:** Organometallverbindungen der Elemente Al und Ga mit  $\beta$ -Donoratom (S, P).

Einheit	Verbindung	Literatur
<b>Al-C-P</b>	$[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$	[83]
	$[\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]_2$	[84]
<b>Al-C-S</b>	$\text{Al}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ (R = Me, Ph)	[85]
	$[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{SMe}]_2$	[81]
	$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$	[86]
<b>Ga-C-S</b>	$[\text{Me}_2\text{GaCH}_2\text{SMe}]_2$	[81]

---

## 3 Eigene Ergebnisse

---

Ein Ziel dieser Arbeit liegt in der Darstellung diamino-substituierter Lithio-Carbanionen, die in Heterocyclen eingebunden sind. Diese sollen durch direkte, aber selektive Deprotonierung mit Lithiumalkylen synthetisiert werden. Des Weiteren soll die Anwendung weiterer Deprotonierungsmittel anstelle von Lithiumalkylen ausgelotet werden. Die Transformation dieser lithiierten Heterocyclen in andere Organometallverbindungen stellt eine weitere Aufgabe dar, wobei neuartige Verbindungen mit  $R_2N-CH(M)-NR_2$ -Einheiten ( $M = \text{Metall}$ ) erhalten werden. Dadurch kann bei Umsetzungen mit geeigneten Elektrophilen die Selektivität weiter modifiziert und gesteuert werden. Hierbei ist insbesondere die Synthese von Aluminium- und Gallium-Derivaten von Interesse, die durch höhere Löslichkeiten in aliphatischen Lösungsmitteln auch bei tiefen Temperaturen in homogener Lösung umgesetzt werden können.

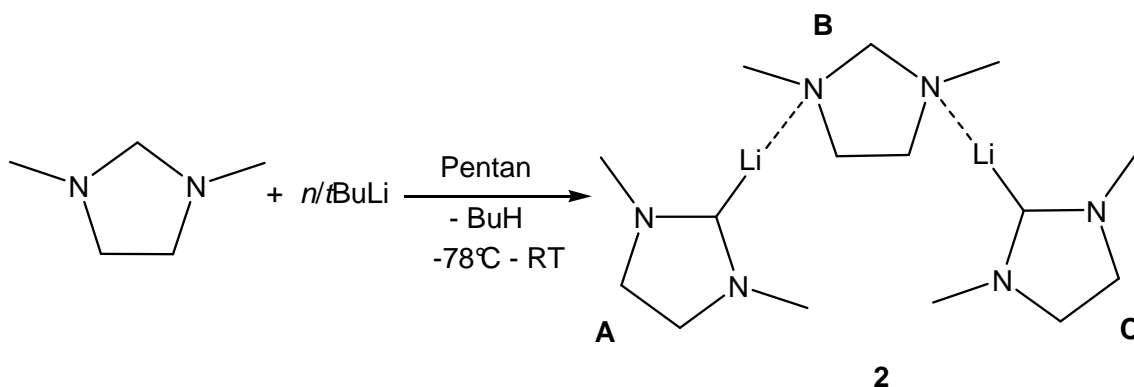
### 3.1 Direkte Lithiierung von 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAP)

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) wird durch *n*- oder *t*-Butyllithium selektiv an der endocyclischen Methylengruppe zwischen zwei Stickstoffatomen deprotoniert. Es entsteht ein Addukt aus zwei lithiierten TMTAC-Einheiten und einem Äquivalent der freien Base TMTAC (Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt, **1a**) (Schema 2.14).<sup>[21]</sup> Um diese Selektivität zu prüfen, sollte ein verwandter Heterocyclus analog mit Butyllithium zur Reaktion gebracht werden.

*Synthese des Bis[2,5-dimethyl-2,5-diazacyclopent-1-yl]lithium]·(1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan)-Addukts (2):*

Bei dieser Synthese wurde *n*- bzw. *t*-Butyllithium in Pentan vorgelegt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAP) im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt (Schema 3.1). Die Reaktionsführung mit *n*BuLi ist aus vorherigen Arbeiten von D. BOJER bekannt, wobei die Isolierung und Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie und eine Röntgenstrukturanalyse nicht gelang. In den Arbeiten wurde die lithiierte Spezies direkt mit D<sub>2</sub>O gequencht, um somit die Position der Deprotonierung festzustellen.<sup>[96]</sup>

Bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten im klaren Filtrat farblose Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Analog zum Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt (**1a**) fand die Lithiierung selektiv an der Methylenbrücke zwischen zwei Stickstoffatomen statt. Verbindung **2** liegt als Addukt aus zwei deprotonierten Einheiten DMDAP (**A** und **C**) und einer freien Einheit des Heterocyclus DMDAP (**B**) vor. Eine vollständige Lithiierung konnte durch die Umsetzung mit einem Überschuss an Butyllithium nicht erreicht werden. Verbindung **2** ist nur schlecht in Hexan und Pentan löslich, aus dem es kristallisiert werden konnte.



**Schema 3.1:** Synthese des lithiierten Fünfring-Aminals **2**.

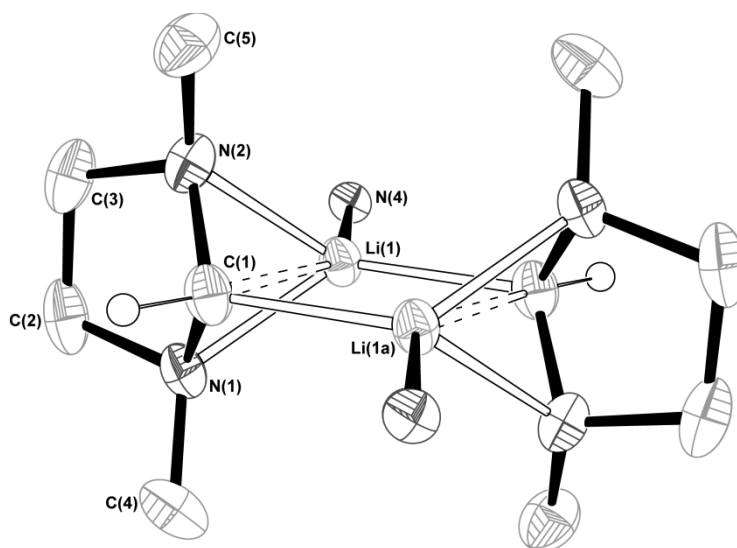
Es konnten gut aufgelöste <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren in einer d<sub>8</sub>-THF-Lösung sowie eine Elementaranalyse zur Charakterisierung angefertigt werden. Im Massenspektrum der Verbindung **2** konnte kein Signal der Masse des Moleküliions detektiert werden. Dieses Resultat ergibt sich auch für die anderen in dieser Arbeit dargestellten lithiierten Produkte.

*Struktur in Lösung:*

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Bildung eines Addukts **2** mit den Teilbereichen **A**, **B** und **C** (Schema 3.1). Wie beim lithiierten 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan sind die Bereiche **A** und **C** chemisch äquivalent, sie zeigen ein Singulett bei 2.26 ppm, welches die zwei Wasserstoffatome der jeweiligen lithiierten Methin-Einheit beschreiben. Zudem wird ein Singulett bei 2.28 ppm für die Methylprotonen und ein Singulett bei 2.82 ppm für die Ethylenbrücke erhalten, da die Teilbereiche **A** und **C** sowohl eine Spiegelebene im einzelnen 2-Lithium-1,3-dimethylimidazolin-Molekül als auch im Addukt besitzen. Die nicht lithiierte Einheit **B** lässt sich durch das Singulett bei 2.65 ppm für die Methylprotonen, das Signal bei 2.74 ppm für  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke und das Singulett bei 3.18 ppm für die Protonen der  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Einheit charakterisieren. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird für die lithiierte Methin-Einheit des Teilbereichs **A** und **C** ein Signal bei 80.1 ppm und für die nicht deprotonierte Methylengruppe in Teil **B** bei 97.7 ppm gefunden. Das Signal im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum bei 0.26 ppm ist mit dem Wert des lithiierten TMTAC **1a** bei 0.02 ppm zu vergleichen.

*Kristallstrukturanalyse:*

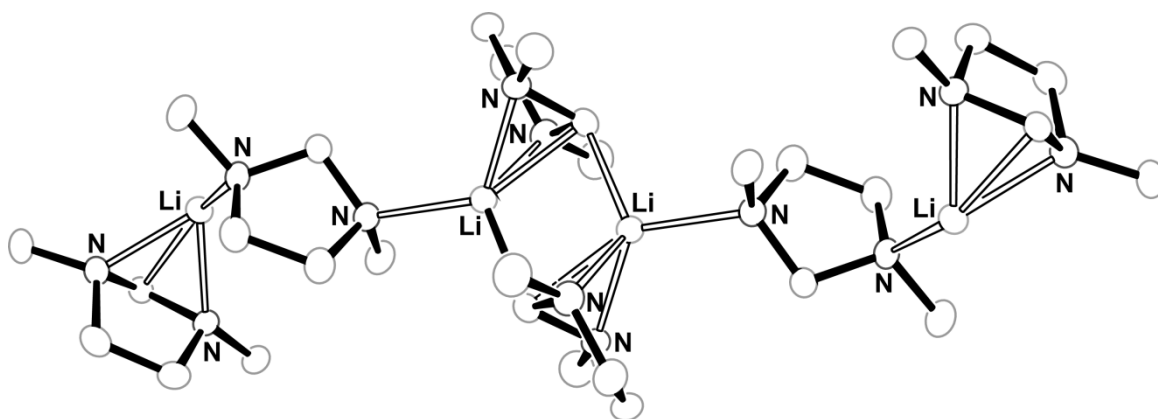
Die Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils zwei Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 3.1 und 3.2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tab. 3.1 aufgeführt. Das Produkt enthält eine endlose Reihe von Dimeren der lithiierten Produkte verbrückt über eine nicht-deprotonierte Einheit DMDAP (Abb. 3.2).



**Abbildung 3.1:** Dimer des lithiierten DMDAP (inklusive der N Atome der angrenzenden freien DMDAP Einheiten). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome bis auf die an C(1) gebundenen nicht abgebildet.

Jedes Lithium-Atom hat zu fünf Nachbaratomen nahen Kontakt: zu zwei Stickstoffdonoren N(1) und N(2) (2.073(2) und 2.128(2) Å) einer deprotonierten DMDAP-Einheit, zu dem Carbanion C(1a) der zweiten deprotonierten DMDAP-Einheit mit einer Bindungslänge von 2.173(2) Å und über N(4) an die neutrale DMDAP-Einheit (2.123(2) Å). Der Li(1)-C(1) Abstand beträgt 2.185(2) Å und ist somit etwas länger als der Li(1)-C(1a) Abstand. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Kontakte zunächst nur nach dem Abstands-Kriterium eingeordnet werden. Analysen der Elektronendichtetopologien für andere verwandte Systeme legen nahe, den Kontakt Li(1)-C(1), nicht als „bindend“ einzustufen (siehe 3.2.3).

Die Li-C-Bindungslängen sind vergleichbar zu denen im lithiierten TMTAC (**1a**): Li-N der einen deprotonierten Einheit mit 2.129(3) und 2.174(3) Å, Li-C der zweiten deprotonierten Einheit mit 2.177(3) Å und der Li-N Abstand der freien Einheit TMTAC mit 2.202(3) Å.



**Abbildung 3.2:** Kettenstruktur von **2**. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Der Li(1)-Li(1a) Abstand liegt mit 2.645(4) Å im Bereich des Li $\cdots$ Li Abstandes von Li<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) $\cdot$ (THF)<sub>4</sub> [2.785(5) Å].<sup>[87]</sup> Der Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Rhombus ist mit Li-C-Li Winkeln von 74.8(1)° und C-Li-C Winkeln von 105.2(1)° weit entfernt von einer quadratischen Geometrie. Auffällig ist, dass die N-C-N Bindungswinkel für die lithiierten Einheiten für **A** bei 96.2(1)° [N(5)-C(11)-N(6)] und für **C** bei 96.3(1)° [N(1)-C(1)-N(2)] liegen und für die neutrale Einheit bei 105.9(1)° [N(3)-C(6)-N(4)]. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass die C-Li-Bindung sehr polar ist und somit die Grenzstruktur eines Carbanions großes Gewicht besitzt. Bei diesen wäre nach dem VSEPR-Modell ein verringerter NCN-Winkel zu erwarten.

Die Bindungswinkel für N-Li-N-Bindungen liegen in Einheit **A** zwischen 63.7(1) [N(1)-Li(1)-N(2)] und 117.6(2)° [N(4)-Li(1)-N(1)] und für Einheit **C** ergeben sich Winkel

zwischen  $63.4(1)^\circ$  [N(5)-Li(2)-N(6)] und  $118.3(1)^\circ$  [N(3)-Li(2)-N(6)]. Die N-Li-C-Bindungen weisen für Einheit **A** einen Bindungswinkel von  $145.6(1)^\circ$  [N(4)-Li(1)-C(1)] und für Einheit **C** von  $147.6(1)^\circ$  [N(3)-Li(2)-C(11)] auf. Die Winkel zeigen somit eine verzerrt tetraedrische Anordnung.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **2**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Li(1)–C(1)	2.185(2)	N(3)-Li(2)-N(5)	113.9(1)
Li(1)–C(1a)	2.173(2)	N(5)-Li(2)-N(6)	63.4(1)
N(1)-Li(1)	2.073(2)	N(3)-Li(2)-C(11)	147.6(1)
N(2)-Li(1)	2.128(2)	N(4)-Li(1)-N(2)	111.6(1)
N(4)-Li(1)	2.123(2)	N(4)-Li(1)-N(1)	117.6(2)
N(1)–C(1)	1.488(2)	N(1)-Li(1)-N(2)	63.7(1)
<b>Bindungswinkel</b>	°	N(4)-Li(1)-C(1)	145.6(1)
Li(1)–C(1)–Li(1a)	74.8(1)	N(5)-C(11)-N(6)	96.2(1)
C(1)–Li(1)–C(1a)	105.2(1)	N(3)-C(6)-N(4)	105.9(1)
N(1)–C(1)–N(2)	96.3(1)	N(3)-Li(2)-N(6)	118.3(1)
N(3)-Li(2)-N(6)	118.3(1)	C(1)-N(2)-Li(1)	71.9(1)

Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrioperation: **a**:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

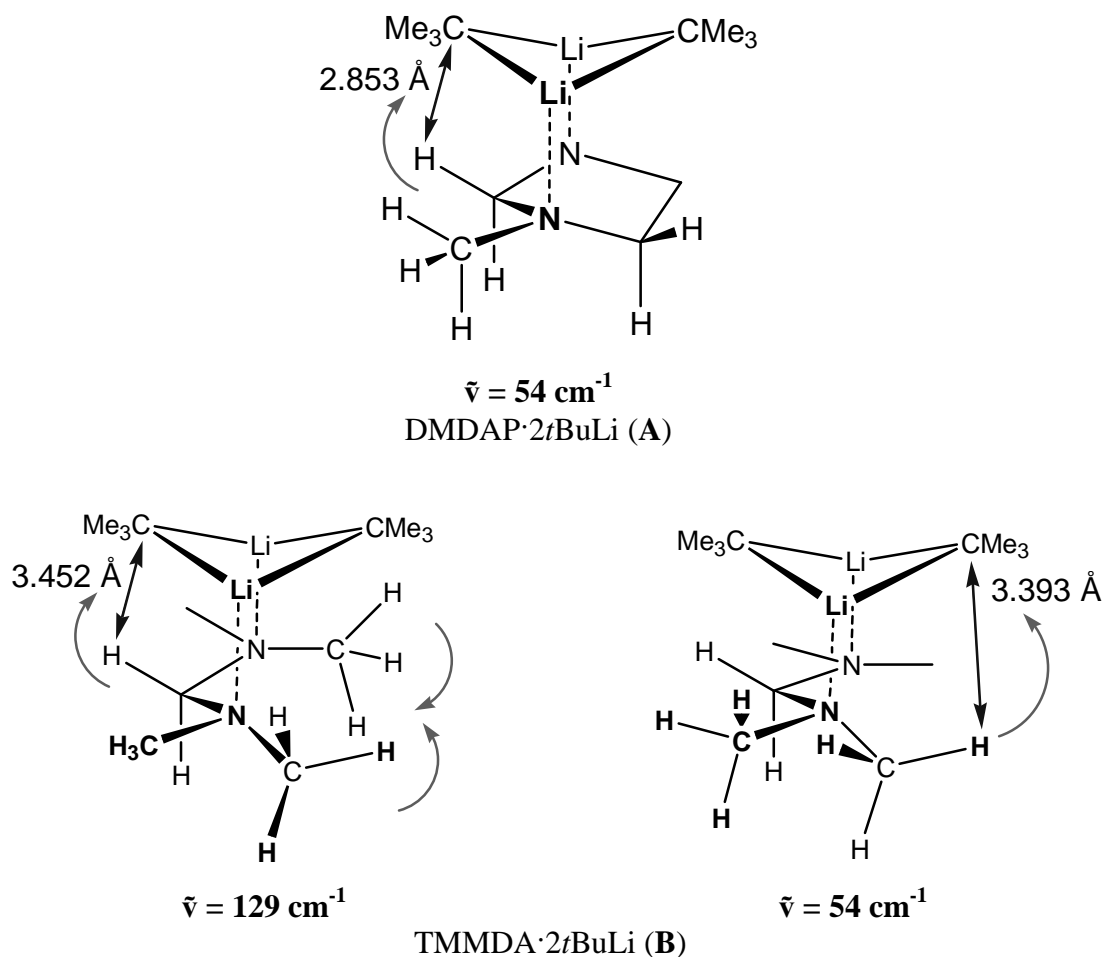
### 3.1.1 Berechnungen der Übergangszustände von [DMDAP·2*t*BuLi] (**A**) und [TMMDA·2*t*BuLi] (**B**)

*Warum wird TMMDA an den terminalen Methylgruppen und DMDAP an der endocyclischen Methylengruppe zwischen zwei Stickstoffatomen  $\alpha$ -lithiiert?*

Um die unterschiedliche Reaktivität bei der direkten Lithiierung von DMDAP und TMMDA erklären zu können, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. In der Arbeitsgruppe von C. STROHMANN wurden in den letzten Jahren einige quantenchemische Rechnungen zu den Übergangszuständen in Lithiierungsmechanismen angefertigt wie z. B. für [PMDTA·*n*BuLi],<sup>[57]</sup> [(*R,R*)-TMCDA·*t*BuLi]<sup>[37]</sup> und [TMTAC·*t*BuLi].<sup>[67]</sup> Diese Methode soll auf die oben beschriebene direkte Lithiierung von DMDAP übertragen werden. Die logische Anwendung von STROHMANN's Model für die Lithiierung von TMTAC (Präkoordination von einer *t*BuLi-Einheit pro Stickstoffatom (siehe Schema 3.2)) lässt für die Verbindungen mit nur zwei Stickstoffatomen die Annahme der Bildung von [DMDAP·2*t*BuLi] (**A**) und [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>·2*t*BuLi] (**B**) zu.

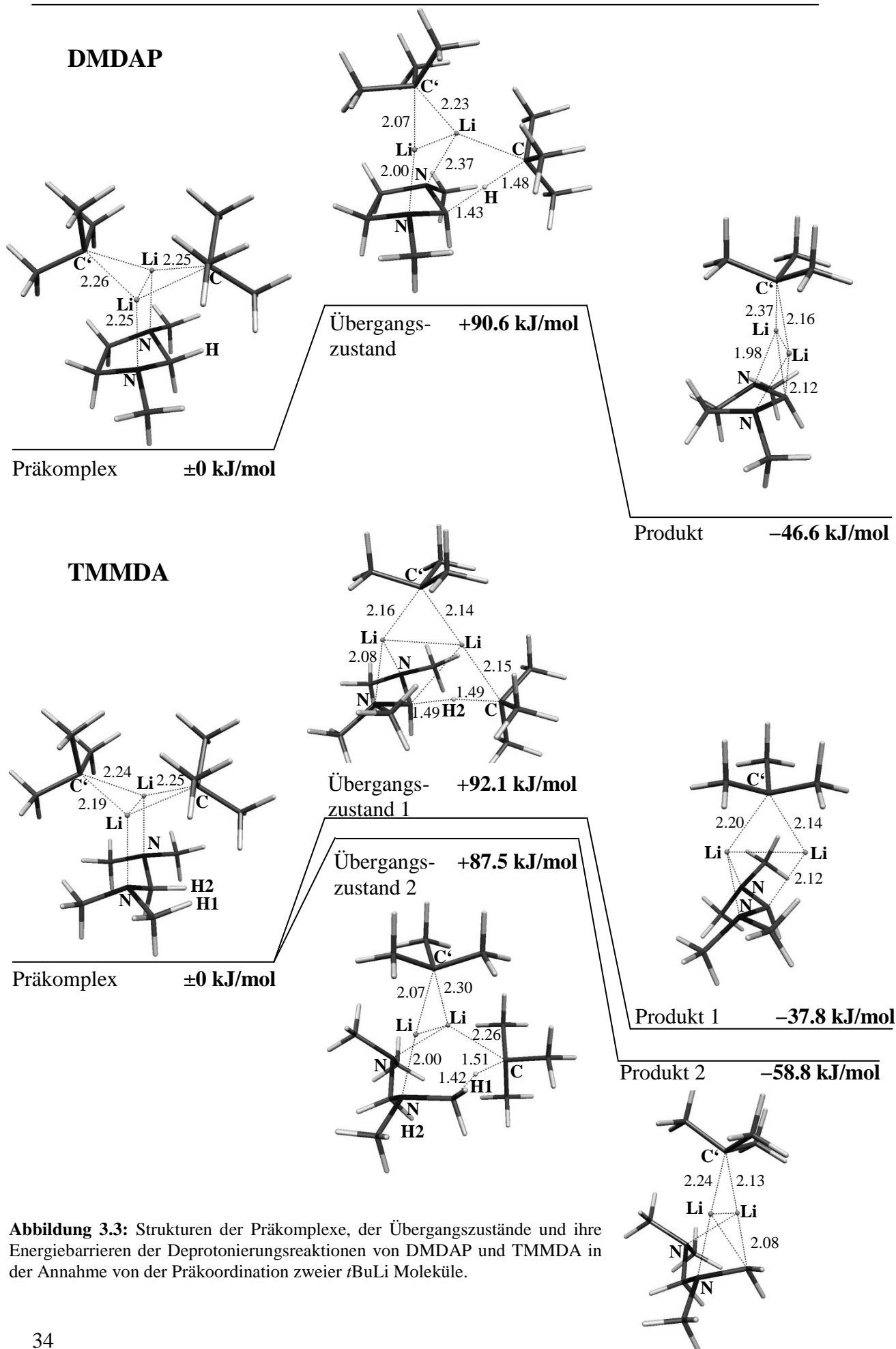


Auf Grundlage dieser Strukturmodelle konnten zuerst Geometrieoptimierungen auf dem B3LYP-Niveau mit dem Basissatz 6-31++G\*\* ausgeführt werden, gefolgt von Schwingungsberechnungen und Bestimmung der möglichen Reaktionskoordinaten. Auf diese Weise werden diejenigen Schwingungen identifiziert, bei denen das Carbanion in



**Schema 3.2:** Schematische Darstellung von niederfrequenten Schwingungsmodi, die die Carbanionen und das zu abstrahierende Proton in räumliche Nähe bringen.

die räumliche Nähe des zu abstrahierenden Protons gebracht wird. Schema 3.2 zeigt die Darstellung der niederfrequenten Schwingungsmodi, die das Carbanion und das Wasserstoffatom nahe zueinander bringen. Sie stellen die Anfangsbewegungen der Wasserstoffatome entlang des Reaktionspfads dar. Abbildung 3.3 zeigt die Strukturen der jeweiligen Addukte, den Übergangszustand der Protonenabstraktion und die Produkte. Die gegebenen Energien wurden durch die quantenchemischen Rechnungen auf dem B3LYP/6-31++G\*\*-Level erhalten. Beachtet werden muss, dass die Produkte nur erste Produktschritte sind und weitere Aggregationsreaktionen ignoriert werden.



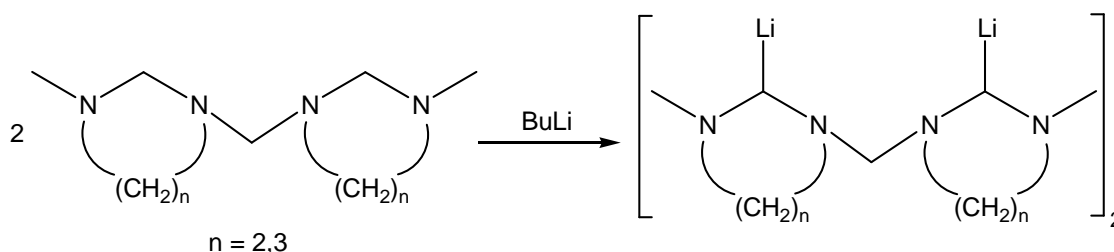
Eine Normalmode mit einer Frequenz von  $54\text{ cm}^{-1}$  für **A** erlaubt den Amino-Wasserstoffatomen nahe an das carbanionische Zentrum zu gelangen. Eine Energiebarriere für den Übergangszustand von  $90.6\text{ kJmol}^{-1}$  ist ein realistischer Wert für eine solche Reaktion.<sup>[88]</sup> Weitere Schwingungsmoden, welche andere Protonen näher zum carbanionischen Zentrum bringen, wurden nicht gefunden. Dies erklärt die Bildung von nur einem lithiierten Produkt bei der Deprotonierung von DMDAP.

Für den Präkoordinationskomplex **B** wurden zwei potentielle Schwingungsmoden gefunden, die als Grundlage für Reaktions-einleitende Molekülschwingungen angesehen werden können. Eine bei  $129\text{ cm}^{-1}$  für die Bewegung eines Amino-Wasserstoffatoms entgegen einem carbanionischen Zentrums, die allerdings von einer simultanen Bewegung von zwei Methylgruppen an einer der beiden Enden der Aminoale gegeneinander begleitet wird (Schema 3.2), was zu einer Repulsion führt. Die niedrigere Frequenz bei  $54\text{ cm}^{-1}$  erlaubt eine Bewegung einer terminalen Methylgruppe entgegen dem anderen Carbanion, so dass dieses in die Nähe der Wasserstoffatome gelangt. Die Übergangszustände für die Abstraktion dieser zwei Protonen ( $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Proton) unterscheiden sich um nur  $5\text{ kJmol}^{-1}$ . Jedoch ist die Abstraktion des Protons an der terminalen Methylgruppe favorisiert, was mit den Ergebnissen der experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Diese Berechnungen präsentieren wahrscheinliche, aber natürlich nicht alle möglichen Aggregationen von *t*BuLi mit den Aminoal-Systemen. Zusätzlich sind Lösungsmittel-Effekte und Betrachtungen der Entropieänderungen nicht berücksichtigt. Trotzdem stimmen diese Ergebnisse mit den beobachteten Reaktivitäten der offenkettigen und ringgebundenen-Aminoale überein. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Einbindung der Aminoalfunktion in ein Ringsystem ausschlaggebend ist, dies verhindert die Annäherung der exocyclischen Methylgruppen an das Carbanion. In den offenkettigen Aminoal-Systemen ist diese Hinderung nicht vorhanden und führt somit zu einer unterschiedlichen regioselektiven Lithiierung.

Die Ergebnisse zeigen, dass nur die Summe von Informationen verschiedener Reaktionssysteme und ein systematischer Vergleich der dynamischen Moleküleigenschaften die Vorhersage der Reaktionsprodukte in solchen Deprotonierungsreaktionen erlaubt.

## 3.2 Zwei diamino-substituierte Lithio-Carbanionen in einem Molekül

Die simultane Lithiierung an zwei Positionen von Aminen ist bisher nur für offene Kettenaminale  $\text{RMeNCH}_2\text{NMeR}^{[58]}$  bekannt, wobei im Gegensatz zu der regioselektiven Deprotonierung einer  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Aminal-Einheit in cyclischen Systemen wie beim TMTAC oder DMDAP die Lithiierung an den Methyltermini stattfindet. Durch die bisherigen Untersuchungen konnten neue Erkenntnisse zu den unterschiedlichen Regioselektivitäten bei der Deprotonierung von offenkettigen und cyclischen Aminen gewonnen werden. Das Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan und das Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan eignen sich als Ausgangsverbindungen, um die Selektivität von Lithiierungen weiter zu beobachten. Diese Verbindungen enthalten offene und im Ring eingebundene Aminal-Einheiten sowie endständige, an die Aminalfunktion gebundene, Methylgruppen (Schema 3.3).

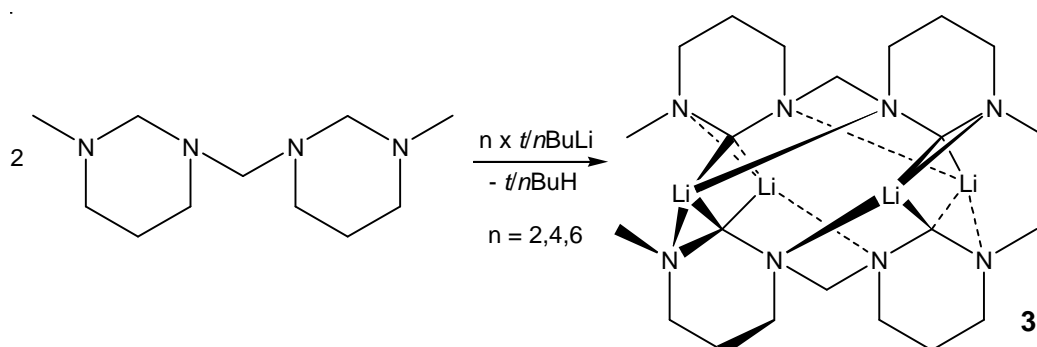


**Schema 3.3:** Allgemeine Darstellung der zwei diamino-substituierten Lithio-Carbanionen in einem Molekül.

### 3.2.1 Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (3)

#### *Synthese der Verbindung 3:*

Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan wurde bei der Umsetzung mit *tert.*-Butyllithium in einer erstaunlich hohen Ausbeute von 84 % doppelt deprotoniert (Schema 3.4). Die Lithiierung findet regioselektiv und vollständig an den endocyclischen Methylen-Einheiten zwischen zwei Stickstoffatomen statt. Ein weiteres Experiment, bei dem diese Umsetzung mit niedrigeren Konzentrationen von *t*BuLi durchgeführt wurde, führte ebenfalls zum doppelt lithiierten Produkt **3**, wobei ein Rest des nicht-deprotonierten Eduktes zurückbleibt. Bestätigt wurde diese bevorzugte doppelte Lithiierung zusätzlich durch die Reaktionen mit höheren Konzentrationen von *t*BuLi oder *n*BuLi (2:1, 3:1).



**Schema 3.4:** Darstellung von Verbindung **3**.

Überraschenderweise ist die dilithiierte Verbindung **3** löslich in Pentan, Hexan und Toluol, welches auch als NMR-Lösungsmittel verwendet wurde. Aus einer Pentanlösung konnten nach einem Tag bei 4 °C Kristalle gewonnen werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Außerdem wurde Verbindung **3** durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC- und -HMQC-NMR-Spektren sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Eine weitere Bestätigung für die doppelte Lithiierung an den zwei äußeren, endocyclischen Methylengruppen zwischen den Stickstoffatomen konnte durch ein Deuterierungsexperiment geliefert werden. Zusätzlich konnte die Aggregation der Verbindung in Lösung durch Diffusions-NMR-Messungen bestimmt werden.

#### *Struktur in Lösung:*

Diffusions-NMR-Experimente mit der LED-Methode (longitudinal encode-decode)<sup>[89]</sup> zeigen, dass Verbindung **3** als Dimer bestehend aus vier Lithiumatomen und zwei doppelt deprotonierten Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan-Einheiten in Lösung vorliegt (Tabelle 3.2). Als Vergleichssysteme für die Diffusionskonstante wurden Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (**A**) und Octaazacyclooctacosan (**B**) gewählt (Schema 3.5). Abbildung 3.4 zeigt die Diffusionskurve der Verbindung **3**.

Nach Gleichung 1 können Diffusionskonstanten bestimmt werden, wobei die Gradientenstärke  $g$ , die Gradientenpulsdauer  $\delta$  oder die Diffusionszeit  $\Delta$  variabel sind.  $S(g, \Delta)$  und  $S(0)$  sind die Signalintensitäten in Gegenwart und Abwesenheit von Gradienten,  $E$  ist die gradientenabhängige Dämpfung.

$$E = \log \frac{S(g, \Delta)}{S(0)} = -(Dg^2\gamma^2\delta^2)(\Delta - \frac{\delta}{3}) \quad \text{Gleichung 1}$$

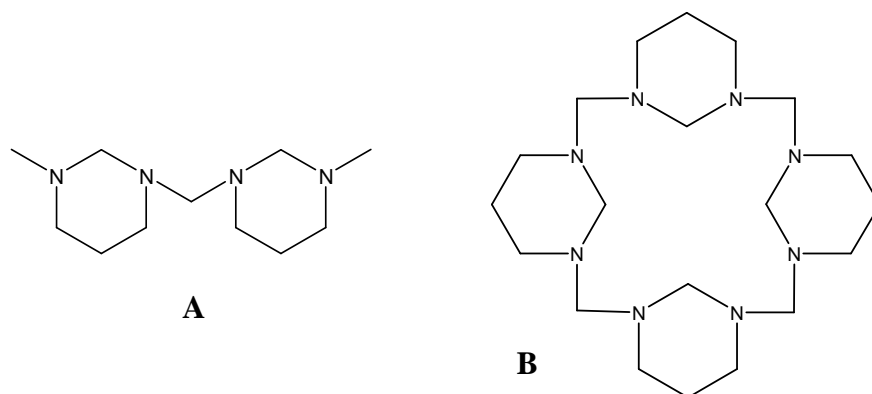
- $E \triangleq$  gradientenabhängige Dämpfung
- $\gamma \triangleq$  gyromagnetisches Verhältnis der Kerne ( $2.675 \times 10^{-8} \text{ rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$  für ein Proton)
- $\delta \triangleq$  Gradientenpulsdauer
- $g \triangleq$  Gradientenstärke
- $D \triangleq$  Diffusionskonstante
- $\Delta \triangleq$  Diffusionszeit
- $S \triangleq$  Signalintensität
- $\delta/3 \triangleq$  Korrekturterm

Auf diese Art und Weise kann die Diffusionskonstante  $D$  für jede einzelne Resonanz im Spektrum bestimmt werden. Für alle Resonanzen eines Moleküls sollten identische Werte für  $D$  erhalten werden. Im Experiment wird eine Serie von 2D-NMR-Spektren mit in Abhängigkeit von der Gradientenstärke variierenden Signalintensitäten erhalten. Die Diffusionskonstante ist auf einfache Weise durch nichtlineare Kurvenanpassung nach Gleichung 1 an die experimentelle Signaldämpfung zugänglich.

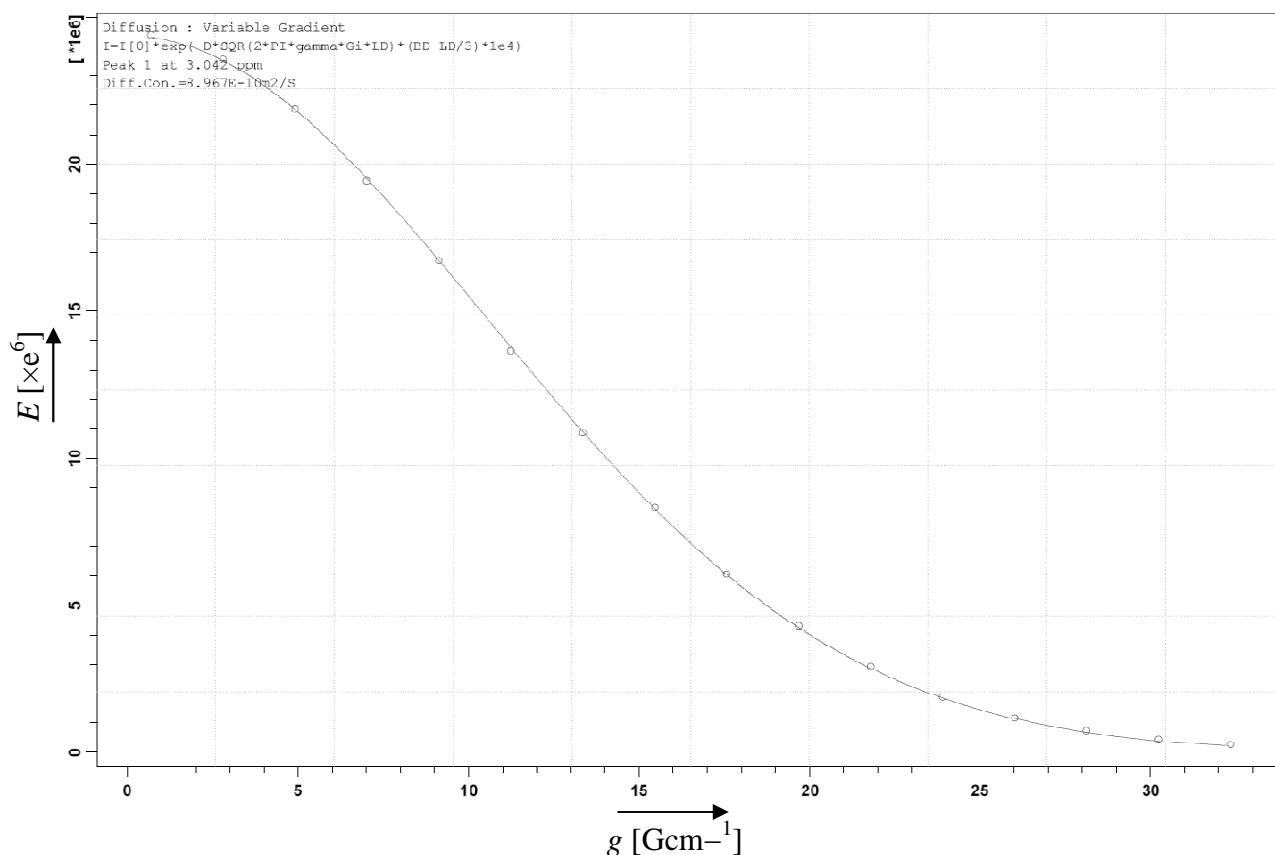
**Tabelle 3.2:** Diffusionskonstante von Verbindung 3.

System	$D/\text{m}^2\text{s}^{-1}$	Aggregation
<b>3</b>	$8.967 \times 10^{-10}$	Dimer
<b>A</b>	$1.252 \times 10^{-9}$	
<b>B</b>	$9.038 \times 10^{-10}$	

Vergleichssysteme:



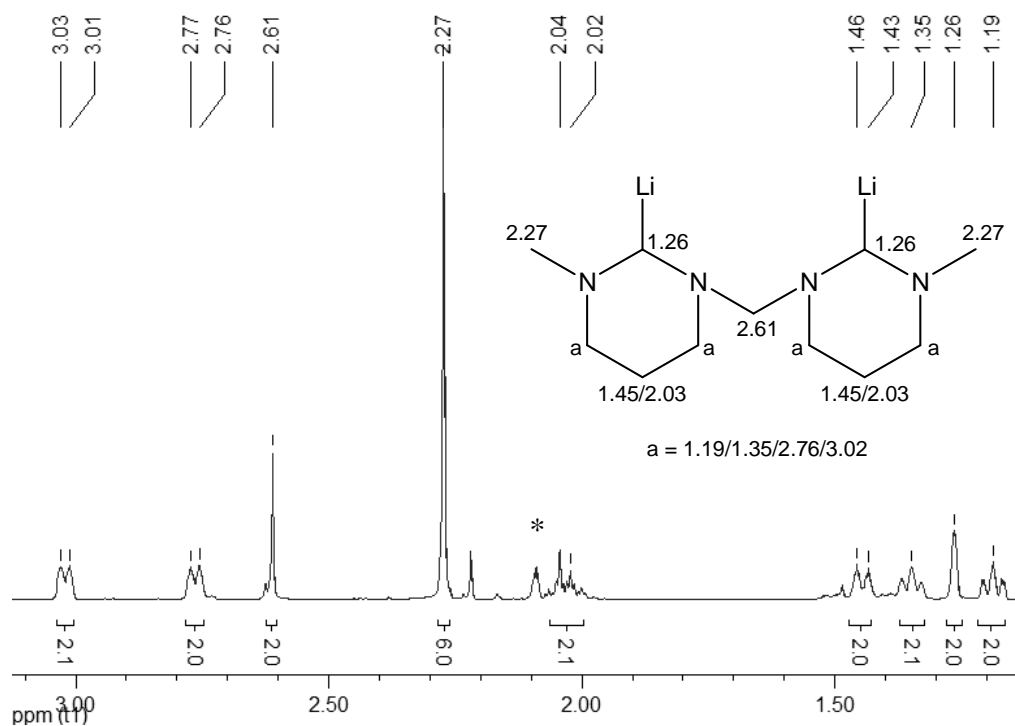
**Schema 3.5**



**Abbildung 3.4:** Mono-exponentieller Fit der Diffusionskurve der Verbindung 3.

Im Gegensatz zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eindeutig zu interpretieren. Es zeigt für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen ein Signal bei 46.0 ppm, für die Propylenbrücken drei Signale bei 26.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 55.2 und 58.6 ppm ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ) und ein Signal für die Methylen-Einheit zwischen den beiden Stickstoffatomen bei 85.3 ppm. Die lithiierte Methin-Einheit erzeugt ein breites Signal bei 91.8 ppm.

Ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum wurde angefertigt (Abb. 3.6), um die entsprechenden Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit denen aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu korrelieren und somit zuzuordnen. Für die Methylgruppen der Stickstoffatome wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 2.27 ppm und für die Methylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen ein Singulett bei 2.61 ppm gefunden (Abb. 3.5).



\*  $\delta_8$ -Toluol

Abbildung 3.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 3.

Das Signal bei 1.26 ppm kann der Methin-Einheit zugeordnet werden. Die  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen der Propylenbrücke spalten in zwei Multipletts bei 1.45 ppm für die axialen und 2.03 ppm für die äquatorialen Wasserstoffatome auf. Für die restlichen acht Protonen ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ) der Propylenbrücke werden vier Multipletts bei 1.19 und 1.35 ppm für die axialen und bei 2.76 und 3.02 ppm für die äquatorialen Wasserstoffatome gefunden. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 0.98 ppm (Abb. 3.6).

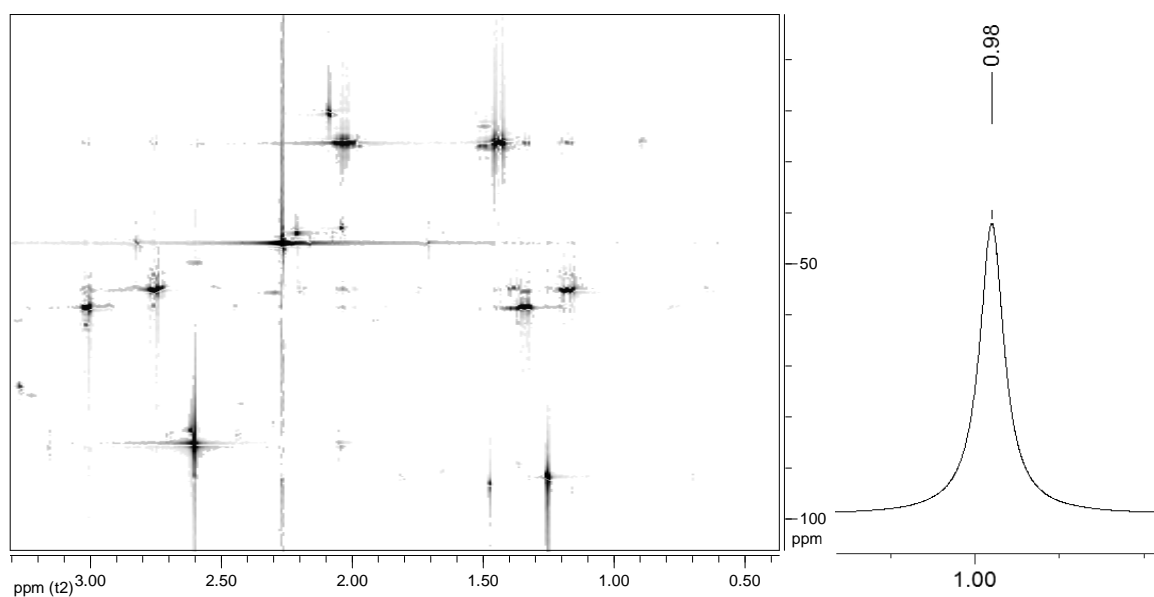
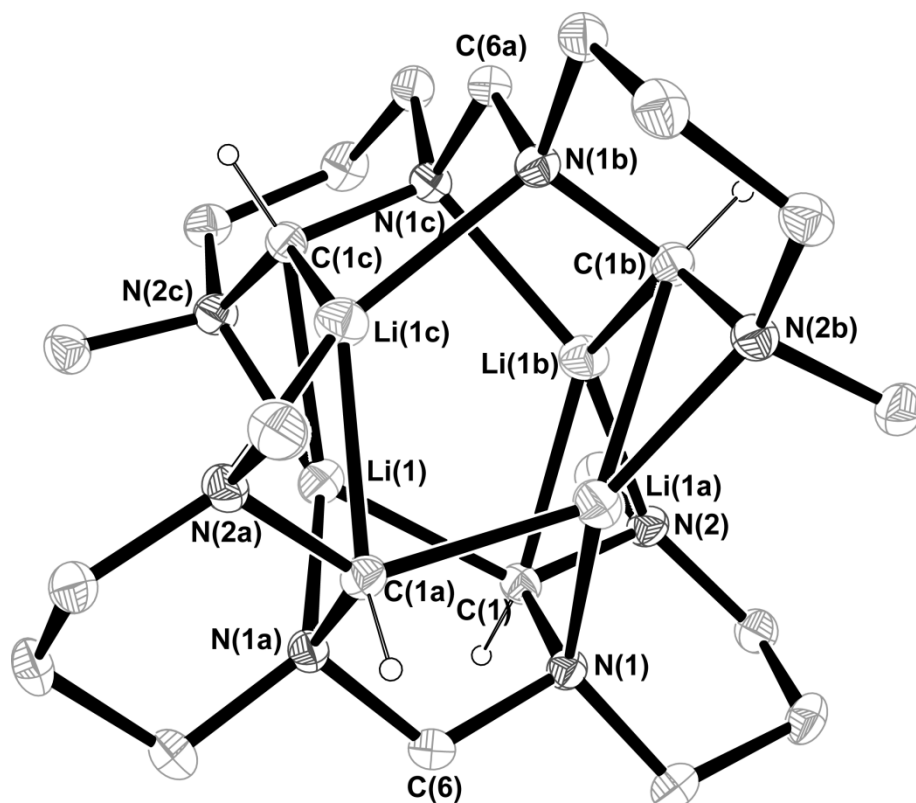


Abbildung 3.6:  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von Verbindung 3.



*Kristallstrukturanalyse:*

Eine Molekülstruktur von Verbindung **3** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen, die aus einer Pentanlösung gewachsen sind, bestimmt werden (Abb. 3.7). Verbindung **3** liegt im Festkörper als Dimer vor, welches unter Bildung eines Li<sub>4</sub>-Tetraeders entsteht. Die  $S_4$ -Symmetrie des Moleküls ist kompatibel zur tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$ .



**Abbildung 3.7:** Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome bis auf die an C(1) gebundenen wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Auf Basis eines reinen Abstands-Kriteriums erscheinen die Lithiumatome tetrakoordiniert durch jeweils zwei N-Donoratome und zwei Carbanionen. Diese Koordinationsgeometrie ist ungewöhnlich, weil sehr große Winkel C(1)–Li(1)–C(1c) von 126.3(1)° und N(1a)–Li(1)–N(2c) von 143.4(1)° als auch kleine Winkel C(1)–Li(1)–N(1a) von 85.8(1)° und ein sehr enger Winkel C(1c)–Li(1)–N(2c) mit 40.8(1)° vorkommt. Letzterer könnte als  $\eta^2$ -Koordinationsmodus der carbanionischen Aminal-Einheiten an das Lithiumatom beschrieben werden. Dieses Strukturelement enthält die längeren der beiden Li–C-Bindungen, Li(1)–C(1c), von 2.221(3) Å, aber die kürzere Li–N-Bindung, Li(1)–N(2c)

von 2.045(3) Å. Die beiden anderen Bindungen zu den Lithiumatomen sind Li(1)–C(1) (2.167(3) Å) und Li(1)–N(1a) (2.149(3) Å).

**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **3**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Li(1)–C(1)	2.167(3)	C(1)–Li(1)–C(1c)	126.3(1)
Li(1)–C(1c)	2.221(3)	N(1a)–Li(1)–N(2c)	143.4(1)
Li(1)–N(1a)	2.149(3)	C(1)–Li(1)–N(1a)	85.8(1)
Li(1)–N(2c)	2.045(3)	C(1)–Li(1a)–N(2)	40.8(1)
C(1)–N(1)	1.504(2)	N(1)–C(1)–N(2)	109.6(1)
C(1)–N(2)	1.495(2)	N(1)–C(1)–Li(1)	101.2(1)
Li(1)–Li(1a)	3.273(5)	N(2)–C(1)–Li(1)	132.2(1)
Li(1)–Li(1b)	2.679(4)	C(1)–Li(1)–N(2c)	130.8(1)
C(6)–N(1a)	1.467(2)	N(1)–C(6)–N(1a)	115.0(2)

Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrioperationen: **a:**  $-x+1, -y+1, z$ , **b:**  $y, -x+1, -z$ ,  
**c:**  $-y+1, x, -z$ .

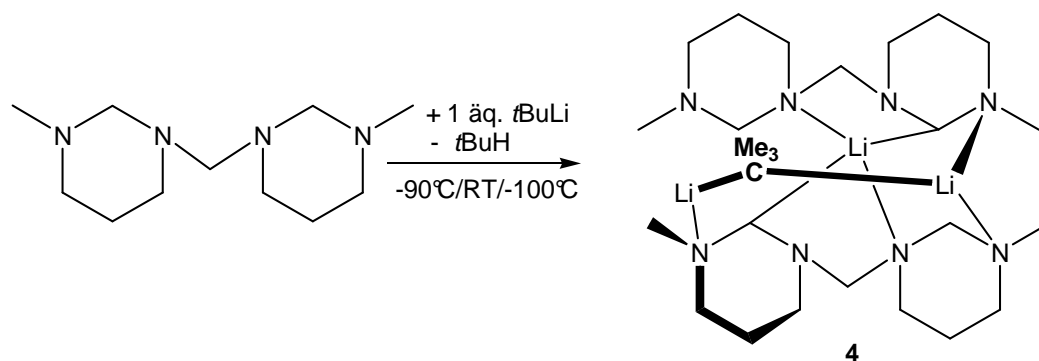
### 3.2.2 Zwischenprodukt der doppelten Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (**4**)

#### Synthese der Verbindung **4**:

Wie oben beschrieben, lässt sich Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan sowohl mit *n*BuLi als auch mit *t*BuLi relativ unkompliziert an beiden cyclischen Aminaleinheiten deprotonieren. Um diesen Lithiierungsmechanismus zu verstehen und eventuell sogar die Anwendbarkeit des CIPE-Konzepts auf die hier stattfindende Lithiierung zu überprüfen, wäre das Abfangen einer Zwischenstufe bei tiefer Temperatur von großem Interesse. Im Laufe dieser Arbeit gelang es erstmals durch die Umsetzung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan mit *tert.*-Butyllithium bei  $-90\text{ °C}$  in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1, ein teilweise lithiiertes Produkt (**4**) abzufangen, zu kristallisieren, und mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie zu analysieren. Die zunächst bereits bei sehr tiefen Temperaturen einsetzende Trübung des Reaktionsgemisches kann durch eine Koordination des *t*BuLi an den Liganden erklärt werden. Erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine homogene Lösung und die Deprotonierungsreaktion setzt ein. Deswegen wurde die Lösung wieder auf  $-100\text{ °C}$  gebracht, um die Reaktion auf der Stufe der einfachen Lithiierung zu stoppen. Die Reaktionslösung wurde anschließend

bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, wobei nach einem Tag farblose Kristalle erhalten wurden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Verbindung **4** ist ein Aggregat, das aus zwei einfach deprotonierten Einheiten des Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methans und einer nicht-reagierten *t*BuLi-Einheit besteht (Schema 3.6).



**Schema 3.6:** Darstellung des Zwischenprodukts **4**.

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass bei weiterer Zugabe von *t*BuLi zu Verbindung **4** in Hexan die zweite Deprotonierung stattfindet und die dilithiierte Verbindung **3** entsteht. Das Zwischenprodukt **4** ist nur für kurze Zeit in einer  $d_8$ -THF-Lösung stabil (NMR-Untersuchungen).

#### *Struktur in Lösung:*

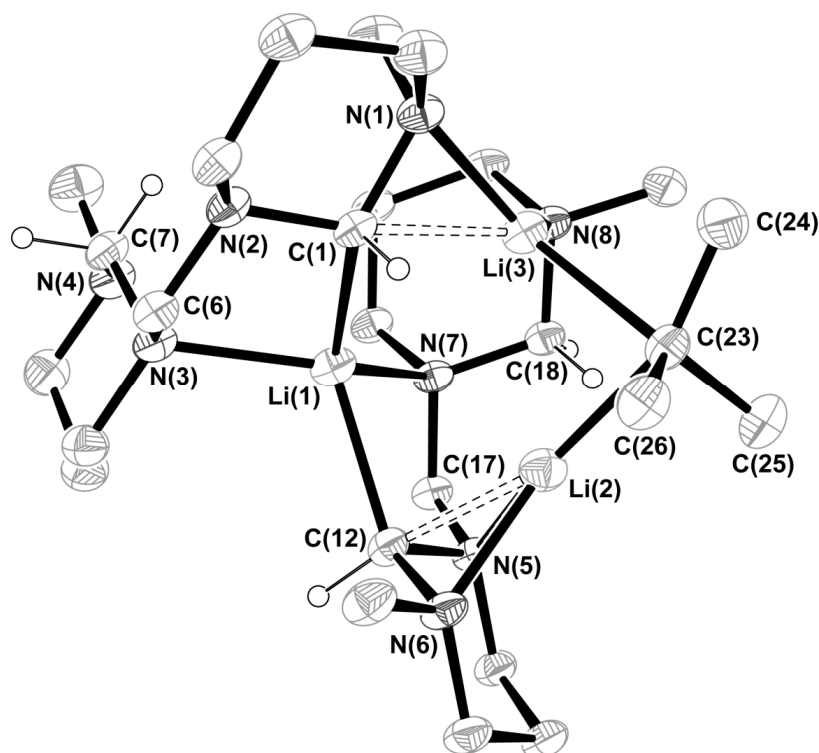
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 0.91 und 0.93 ppm Singuletts, die von den Protonen der beiden einfach deprotonierten Amino-Einheiten hervorgerufen werden. Das Multiplett zwischen 1.40 und 1.59 ppm (16H) sowie die verbreiterten Signale bei 2.41, 2.60, 2.69 und 3.00 ppm (8H) können den Propylenbrücken, das Singulett bei 2.20 ppm kann mit einer relativen Intensität, die zwölf H-Atomen entspricht, eindeutig den insgesamt vier Methylgruppen zugeordnet werden. Die verbrückende Methylengruppe ( $\text{NCH}_2\text{NCH}_3$ ) verursacht ein verbreitertes Signal bei 3.16 ppm (4H). Im Vergleich zu dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der doppelt lithiierten Verbindung **3** wird bei 3.23 ppm ein Singulett gefunden, das sich mit einem relativen Integral, entsprechend vier H-Atomen, zwei nicht-deprotonierten Amino-Funktionen zuordnen lässt. Das Singulett bei 2.13 ppm wird von der *tert.*-Butylgruppe erzeugt.

Das protonenentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gewonnenen Erkenntnisse. Auch hier sind eine deprotonierte (75.5 ppm) und eine nicht-deprotonierte (93.1 ppm) Amino-Einheit zu detektieren. Ebenso bestätigt sich die

Anwesenheit von *t*BuLi durch ein Signal bei 22.5 ppm. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt überraschenderweise nur ein verbreitertes Signal bei 1.01 ppm.

#### Kristallstrukturanalyse:

Die Verbindung **4** kristallisiert bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent Pentan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abb. 3.8). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 3.4 entnommen werden. Die Molekülstruktur kann formal als eine Zusammenlagerung von zwei einfach lithiierten Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan-Einheiten und einem *t*BuLi-Molekül beschrieben werden, wobei die beiden Heterocyclen der Liganden jeweils in Sesselkonformation vorliegen. Bei C(1) und C(12) handelt es sich um die deprotonierten Methyleinheiten der zwei Liganden, bei C(7) und C(18) hat noch keine Deprotonierung stattgefunden. Li(1) ist tetrakoordiniert durch die Carbanionen C(1) und C(12) mit Abständen von 2.206(2) bzw. 2.098(2) Å und durch zwei Stickstoffdonoren N(3) und N(7) [2.119(2) bzw. 2.251(2) Å]. Li(2) hat zwei kurze Abstände zu den Stickstoffatomen N(5) und N(6) [2.176(2) bzw. 2.020(2) Å] und zwei zu den Carbanionen C(23) und C(12) [2.134(2) bzw. 2.098(2) Å]. Li(3) besitzt zwei Stickstoffnachbarn N(1) und N(8) [2.039(2) bzw. 2.252(2) Å] und zwei Carbanionnachbarn C(1) und C(23) [2.151(2) bzw. 2.301(2) Å].



**Abbildung 3.8:** Molekülstruktur von Verbindung **4**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome, bis auf die an C(1), C(7), C(12) und C(18) gebundenen, nicht abgebildet.

Diese tetraedrische Koordinationsgeometrie der Li(1)- und Li(2)-Atome ist stark verzerrt. So weichen beispielsweise die [N(3)-Li(1)-N(7)]-, [N(7)-Li(1)-C(12)]- und [C(1)-Li(1)-N(3)]-Winkel mit 132.6(1) bzw. 82.2(1) und 84.8(1)° erheblich vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Koordinationsgeometrie des Li(2)-Atoms weicht noch stärker von der Geometrie eines Tetraeders ab. Die Winkel liegen in diesem Falle zwischen Werten von 42.4(1)° beim N(6)-Li(2)-C(12)-Winkel bis zu 161.5(1)° beim C(23)-Li(2)-C(12)-Winkel. Das Li(3)-Atom ist vierfach-koordiniert mit Winkeln zwischen 41.6(1) [N(1)-Li(3)-C(1)] und 125.4(1)° [C(1)-Li(3)-N(8)]. C(23) beschreibt das Carbanion der nicht-reagierten *t*BuLi-Einheit, es wird von drei Methylgruppen und zwei Lithiumatomen [Li(2) und Li(3)] koordiniert. Gemäß des CIPE-Konzepts folgt auf eine Präkoordination des Li-Atoms der *t*BuLi-Spezies an ein Stickstoffatom des Substrates die Deprotonierung der Methyleinheit durch das tertiäre Carbanion. Deswegen ist der interessanteste Aspekt dieser Struktur der Abstand des Carbanions der präkoordinierten *t*BuLi-Einheit zum nächsten zu abstrahierenden Wasserstoffatom. Der C(23)-H(18a)-Abstand beträgt 3.084(2) Å und ist somit deutlich kürzer als die Vergleichbare im *t*BuLi·(*R,R*)-TMCDA-Addukt gefundene Distanz (3.377 Å).<sup>[37]</sup> Es kann also im vorliegenden Falle davon ausgegangen werden, dass das *t*BuLi-Molekül schon in Position gebracht ist, um das nächste Proton H(18a) zu abstrahieren und in Verbindung **3** zu resultieren. Der Li(3)-N(1)-Abstand beträgt 2.039(2) Å und der Li(3)-N(8)-Abstand ist mit 2.252(2) Å im Vergleich zur Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDA [(1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin] mit *t*BuLi [2.064(15) Å] relativ lang.<sup>[37]</sup>

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **4**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Li(1)–C(1)	2.206(2)	C(12)–Li(1)–N(3)	113.0(1)
Li(1)–C(12)	2.230(2)	C(12)–Li(1)–N(7)	82.2(1)
Li(2)–C(12)	2.098(2)	N(3)–Li(1)–N(7)	132.6(1)
Li(1)–N(3)	2.119(2)	C(12)–Li(2)–C(23)	161.5(1)
Li(1)–N(7)	2.251(2)	C(12)–Li(2)–N(5)	41.0(1)
Li(2)–C(23)	2.134(2)	C(12)–Li(2)–N(6)	42.4(1)
Li(2)–N(5)	2.176(2)	C(23)–Li(2)–N(5)	149.8(1)
Li(2)–N(6)	2.020(2)	C(23)–Li(2)–N(6)	140.3(1)
Li(3)–N(1)	2.039(2)	N(5)–Li(2)–N(6)	68.5(1)
Li(3)–N(8)	2.252(2)	C(1)–Li(3)–C(23)	114.7(1)
Li(3)–C(23)	2.301(2)	C(1)–Li(3)–N(1)	41.6(1)

Bindungswinkel	°	C(1)-Li(3)-N(8)	125.4(1)
C(1)-Li(1)-C(12)	124.9(1)	C(23)-Li(3)-N(1)	123.2(1)
C(1)-Li(1)-N(3)	84.8(1)	C(23)-Li(3)-N(8)	112.3(1)
C(1)-Li(1)-N(7)	124.1(1)	N(1)-Li(3)-N(8)	121.9(1)

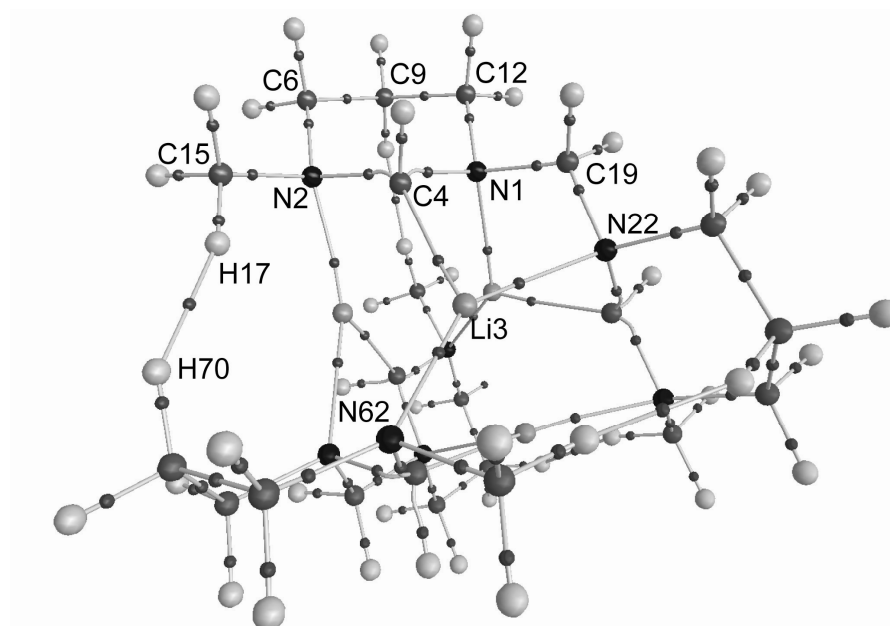
### 3.2.3 Elektronendichtetopologien der Verbindungen 3 und 4

*Theoretisch bestimmte Elektronendichtetopologie für die Verbindungen 3 und 4:*

Die Bestimmungen der Elektronendichtetopologien der Verbindungen **3** und **4** sind aufgrund der Frage der chemischen Interpretation der nahen Bindungsverhältnisse – besonders an den Carbanionen und den Lithiumatomen von Interesse. Zu diesem Zweck wurden die Topologien der Elektronendichte mit Hilfe des Programmes AIM2000<sup>[90]</sup> aus den berechneten Wellenfunktionen auf Basis der optimierten Geometrien der Verbindungen **3** und **4** auf dem B3LYP/TZVPP Level ermittelt.

Mit Hilfe der von R. F. W. BADER entwickelten “atoms in molecules” (AIM)-Theorie,<sup>[90]</sup> lassen sich durch Analyse der Elektronendichteverteilung Rückschlüsse auf die Natur von Wechselwirkungen zwischen Atomen ziehen. Nach dieser Theorie ist an einem lokalen Maximum, an dem zu allen Raumrichtungen hin die Elektronendichte abnimmt, ein Atomkern zu finden. Von besonderem Interesse sind Art und Lage der sogenannten bindungskritischen Punkte (bcp). Fällt an zwei Seiten die Elektronendichte ab und in der dritten Raumrichtung steigt sie an, so wird dieser Punkt als bindungskritischer Punkt definiert. Er ist ein lokales Minimum auf einem so genannten Bindungspfad zwischen zwei Atomkernen.

Die „molekularen Graphen“ von Verbindungen **3** und **4** sind mit den bindungskritischen Punkten und den Bindungspfaden in Abbildung 3.9 und 3.13 gezeigt. Diese Darstellungen sind recht komplex, weswegen Details noch gesondert dargestellt werden. Zu beachten sind die aus Symmetriegründen unterschiedlichen Labels in den Elektronendichtetopologien und in den Röntgenstrukturen (siehe Tabelle 3.5 und 3.6). In der Diskussion wird die Benennung der einzelnen Atome aus der Molekülstruktur im Festkörper verwendet.



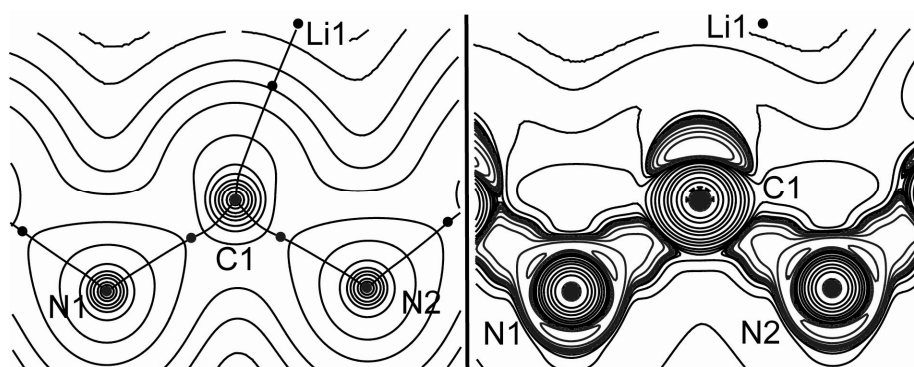
**Abbildung 3.9:** Mit quantenchemischen Methoden berechneter molekularer Graph von **3**. Die gefundenen bindungskritischen Punkte (bcp) sind als rote Punkte eingezeichnet. Die Labels in dieser Abbildung sind aus Symmetriegründen anders als die oben in der Molekülstruktur.

Auf den Bindungspfaden zu den Lithiumatomen in Verbindung **3** werden drei bindungskritische Punkte gefunden, für Li(1) zu zwei Stickstoffatomen [N(1a) und N(2c)] mit Elektronendichten ( $\rho_{\text{bcp}}$ ) von 0.096 und 0.139  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  und zu nur einem Kohlenstoffatom C(1) mit einer Elektronendichte von 0.144  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ . Die relativ niedrigen Elektronendichten und die positiven Laplacian-Werte ( $\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$ ) zwischen 2.96 und 4.27  $\text{e}\text{\AA}^{-5}$  sprechen für vorwiegend ionische Bindungen bzw. geschlossenschalige Wechselwirkungen („closed-shell“). Der kurze Abstand  $\text{Li}(1)\cdots\text{C}(1\text{c})$  in der Molekülstruktur (Abb. 3.7) ist nach der "Quantum Theory of Atoms in Molecules" keine bindende Wechselwirkung, da kein bindungskritischer Punkt gefunden wird, somit kann nicht von einem  $\eta^2$ -Koordinationsmodus der carbanionischen Amino-Einheiten an das Lithiumatom gesprochen werden.

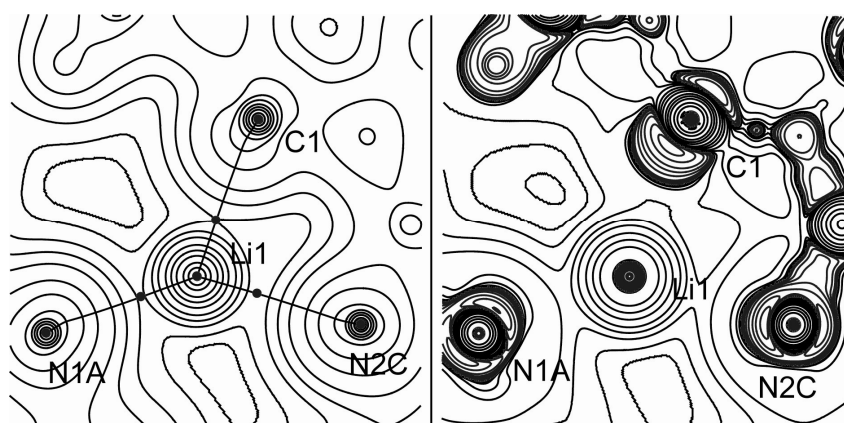
In den Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.12 sind die Bindungssituationen der Lithiumatome und der Carbanionen von Verbindung **3** dargestellt. Die Li–C-Bindungen sind wie oben beschrieben als überwiegend ionisch zu klassifizieren. Die Elektronendichten und die Laplacian-Werte sind sehr ähnlich zu den Li–N-Bindungen (0.10 und 0.14  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) und sogar zu den schwachen  $\text{H}\cdots\text{H}$  Kontakten zwischen zwei Methylgruppen (z. B. bei C(5) und C(5c), 0.11  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ).

Für das Carbanion C(1) werden vier bindungskritische Punkte gefunden, die Bindungspfade zu den benachbarten Stickstoffatomen N(1) und N(2) bzw. zum

Wasserstoffatom sind nicht linear (Abb. 3.10, 3.12).



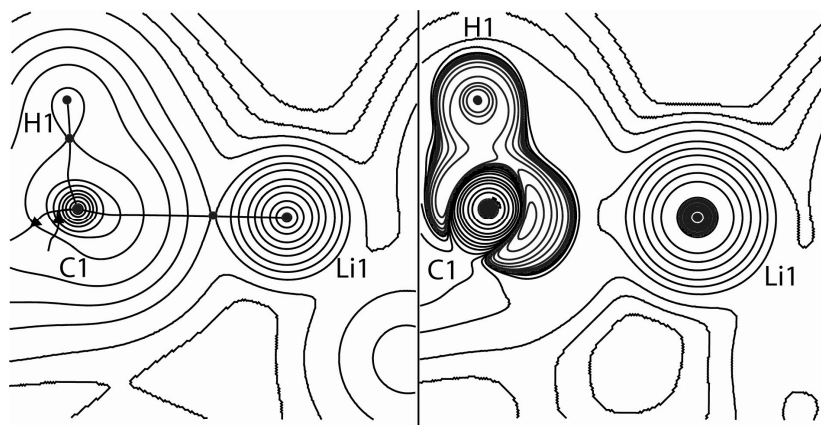
**Abbildung 3.10:** Isoliniendiagramme der theoretisch berechneten Elektronendichte (links) und des Laplacian (rechts) in der NCN-Ebene von **3**. Die Labels wurden an die Benennung in der Kristallstruktur angepasst.



**Abbildung 3.11:** Isoliniendiagramme der theoretisch berechneten Elektronendichte (links) und des Laplacian (rechts) in der C(1)–Li(1)–N(1)-Ebene von **3**. Die Labels wurden an die Benennung in der Kristallstruktur angepasst.

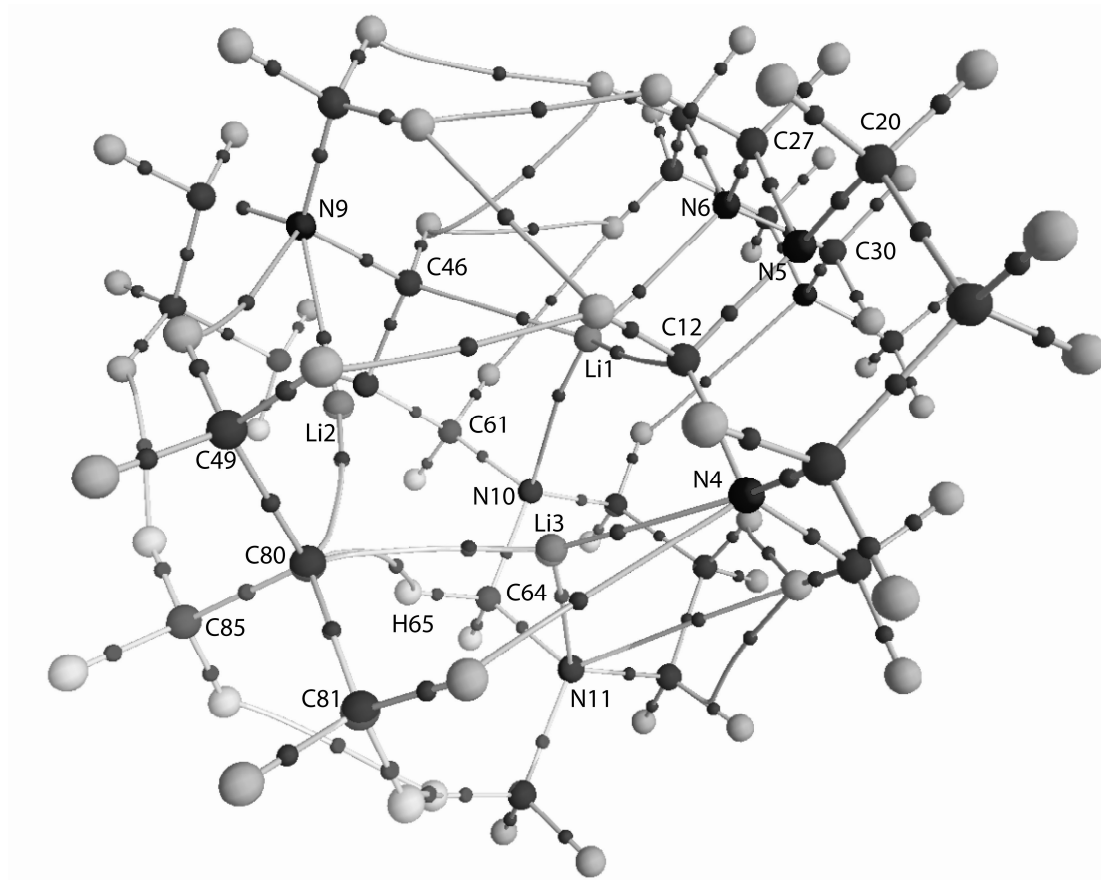
Diese Deformationen sind offensichtlich auf die Ladungsdichteanhäufung an C(1) zum Lithiumatom Li(1) hin zurückzuführen, die wie aus der Darstellung des Laplacian ersichtlich (Abb. 3.10) starke Ähnlichkeiten zu einem freien Elektronenpaar hat. Bei kovalenten oder offenschaligen („open-shell“) Wechselwirkungen ist die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt größer und der Laplacian nimmt typischerweise negative Werte an. In den Elektronendichtetopologien von Verbindung **3** werden wie erwartet negative Laplacian-Werte an den bindungskritischen Punkten zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen gefunden. Abweichend von der Elektronendichte ( $1.296 \text{ eÅ}^{-3}$ ), ist der Laplacian am bindungskritischen Punkt zwischen N(1) und C(6) nicht negativ ( $0.443 \text{ eÅ}^{-5}$ ), obwohl hier sicher eine kovalente Bindung vorliegt. Dieses Ergebnis sollte nicht überinterpretiert werden, da der Laplacian gerade bei polaren Bindungen sehr empfindlich gegenüber der Lage des bindungskritischen Punktes ist.





**Abbildung 3.12:** Isoliniendiagramme der theoretisch berechneten Elektronendichte (links) und des Laplacian (rechts) in der HCLi-Ebene von **3**. Die Labels wurden an die Benennung in der Kristallstruktur angepasst. Das Funktionsdiagramm der Elektronendichte zeigt den nicht linearen C–H-Bindungspfad. Das Funktionsdiagramm des Laplacian zeigt die Orientierung des Elektronenpaares des Carbanions, welches sich nicht exakt zum Lithiumkation orientiert.

Aufgrund der fehlenden Symmetrie, ist die Elektronendichtetopologie von **4** komplizierter als die der Verbindung **3**.

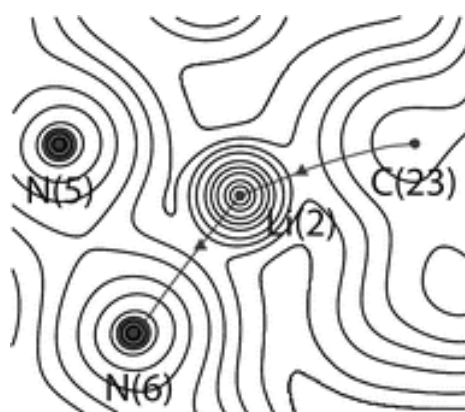


**Abbildung 3.13:** Mit quantenchemischen Methoden berechneter molekularer Graph von **4**. Die gefundenen bindungskritischen Punkte (bcp) sind als rote Punkte eingezeichnet. Die Labels in dieser Abbildung sind anders als die in der Molekülstruktur.

Das Lithiumatom Li(1) ist in der Molekülstruktur vierfach-koordiniert, dies stimmt mit den Ergebnissen der Elektronendichtetopologie überein. Es werden vier bindungskritische Punkte zu zwei Carbanionen C(1) und C(12) ( $0.171 \text{ eÅ}^{-3}$ ) und zu zwei Stickstoffatomen N(3) und N(7) ( $0.131$  und  $0.075 \text{ eÅ}^{-3}$ ) mit positiven Laplacian-Werten zwischen  $1.417$  und  $2.709 \text{ eÅ}^{-5}$  gefunden. Dies spricht für ionische Wechselwirkungen.

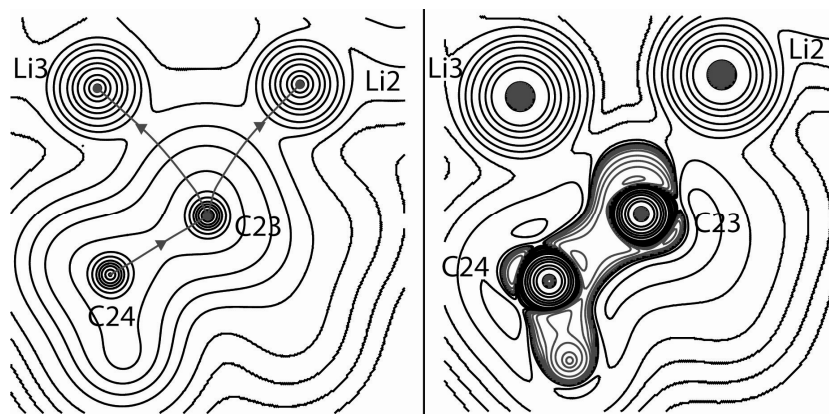
In der Molekülstruktur hat das Lithiumatom Li(3) zwei Stickstoffnachbarn N(1) und N(8) und zwei Carbanionennachbarn C(1) und C(23). Die Elektronendichtetopologie gibt es nur dreifach-koordiniert wieder, denn es werden Wechselwirkungen mit N(1), N(8) und C(23), aber nicht zu C(1) gefunden. Aufgrund der niedrigen Elektronendichten und der positiven Laplacian-Werte, kann von einer vorwiegend ionischen Wechselwirkung für die Li(3)-C(23)-Bindung ausgegangen werden.

Das dritte Lithiumatom Li(2) ist auf Basis der Elektronendichtetopologie als zweifach-koordiniert zu beschreiben. Es zeigt bindungskritische Punkte zu C(23) und zu N(6), aber nicht zu N(5) und zu dem Carbanion C(12), welches als vierfach-koordiniert interpretiert werden kann. Das Fehlen des Bindungspfads zwischen Li(2) und N(5) ist auf die relativ niedrige Elektronendichte in der Region zwischen den drei Atomen zurückzuführen (Abb. 3.14), dies bedeutet aber nicht zwangsläufig die Abwesenheit einer attraktiven Wechselwirkung. Ähnliche Ergebnisse wurden z. B. für die dative Si N-Bindung in Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{SiONMe}_2$  gefunden.<sup>[91]</sup>



**Abbildung 3.14:** Isoliniendiagramme der theoretisch berechneten Elektronendichte in der Li(2)–N(5)–N(6)-Ebene von **4**.

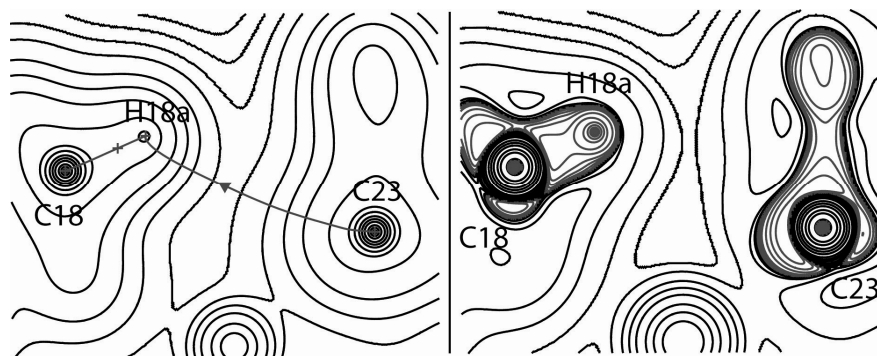
Interessant ist die Bindungssituation des Carbanions C(23) der *tert.*-Butylgruppe. Es zeigt zwei gekrümmte Bindungspfade zu den Lithiumatomen Li(2) und Li(3) (Abb. 3.15) und orientiert sich mit seiner Elektronendichte (freies Elektronenpaar) zu den Zentren dieser zwei positiv geladenen Atome.



**Abbildung 3.15:** Isoliniendiagramme der theoretisch berechneten Elektronendichte (links) und des Laplacian (rechts) in der C(23)–Li(2)–Li(3)-Ebene von **4**, die die Wechselwirkung zwischen dem *tert.*-Butylcarbanion mit zwei Lithiumatomen zeigen.

Auffällig bei dieser Elektronendichtetopologie ist das Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen dem Carbanion C(23) (*tert.*-Butylgruppe) und dem Wasserstoffatom H(18a), der bis dahin noch nicht deprotonierten Amino-Einheit. Diese Nähe wurde bereits in der Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Die Wechselwirkung hat einen bindungskritischen Punkt mit einer sehr niedrigen Dichte ( $0.046 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und einem positiven Laplacian ( $0.35 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ), was den kurzen Abstand wiedergibt (Abb. 3.16). Dies zeigt die Wechselwirkung, welche die Abstraktion des nächsten Protons unter Bildung der Verbindung **3** vorbereitet. Damit konnte erstmals solch ein Reaktionsweg für einen Lithierungsmechanismus auf der Grundlage von Elektronendichtetopologien aufgezeigt werden.

Das Konzept des komplex-induzierten Näherungseffekts (CIPE) kann also durch die Bestimmung von Elektronendichtetopologien unterstützt werden. Die Ergebnisse dieser Konzepte ergänzen sich bei der Vorhersage und Untersuchung von Metallierungsreaktionen wie der  $\alpha$ -Lithierung von Aminen.



**Abbildung 3.16:** Isoliniendiagramme der theoretisch berechneten Elektronendichte (links) und des Laplacian (rechts) in der C(18)–H(18a)–C(23)-Ebene von **4**, die die Wechselwirkung zwischen dem *tert.*-Butylcarbanion und dem zu abstrahierenden Proton H(18a) unter Bildung der Verbindung **3**, zeigen.

**Tabelle 3.5:** Daten der theoretischen Bestimmung der Elektronendichtetopologie für ausgewählte Bindungen der Verbindung **3**. Die Abstände sind in Ångström (Å), die Elektronendichten  $\rho(\text{bcp})$  in  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  und die Laplacian Werte  $\nabla^2\rho(\text{bcp})$  in  $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ . Die Label sind für die kristallographischen Daten und Berechnungen der Elektronendichtetopologie angegeben.

A...B Kristallstruktur- label	A...B Berechnete Label	$d_{\text{A-bcp}}$	$d_{\text{B-bcp}}$	$\rho_{\text{bcp}}$	$\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$
Li(1)–N(1A)	Li3–N22	0.797	1.400	0.096	2.959
Li(1)–N(2C)	Li3–N62	0.759	1.304	0.139	4.270
Li(1)–C(1)	Li3–C4	0.762	1.403	0.144	3.663
C(1)–N(1)	C4–N1	0.571	0.940	1.292	-2.516
C(1)–N(2)	C4–N2	0.562	0.938	1.315	-2.660
N(1)–C(6)	N1–C19	0.989	0.476	1.296	0.443
N(1)–C(4)	N1–C12	0.983	0.493	1.303	-1.330
C(2)–C(3)	C8–C9	0.751	0.767	1.462	-10.526
H(15A)···H(15C)	H17···H70	0.951	0.971	0.114	0.829

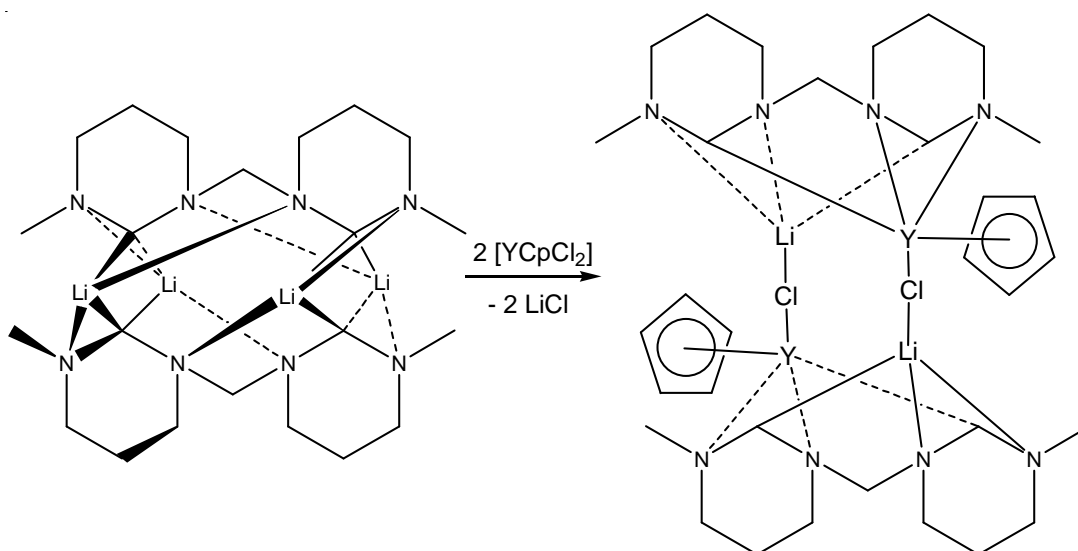
**Tabelle 3.6:** Daten der theoretischen Bestimmung der Elektronendichtetopologie für ausgewählte Bindungen der Verbindung **4**. Die Abstände sind in Ångström (Å), die Elektronendichten  $\rho(\text{bcp})$  in  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  und die Laplacian Werte  $\nabla^2\rho(\text{bcp})$  in  $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ . Die Label sind für die kristallographischen Daten und Berechnungen der Elektronendichtetopologie angegeben.

A...B Kristallstruktur- label	A...B Berechnete Label	$d_{\text{A-bcp}}$	$d_{\text{B-bcp}}$	$\rho_{\text{bcp}}$	$\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$
Li(2)–C(23)	Li2–C80	0.776	1.400	0.175	2.738
Li(3)–C(23)	Li3–C80	0.793	1.486	0.156	2.227
C(23)–H(18a)	C80–H65	1.957	1.180	0.046	0.347
C(23)–C(24)	C80–C81	0.738	0.799	1.609	-13.389
Li(2)–N(6)	Li2–N9	0.749	1.291	0.189	4.212
Li(3)–N(1)	Li3–N4	0.747	1.289	0.188	4.174
Li(3)–N(8)	Li3–N11	0.900	1.637	0.056	1.089
Li(1)–C(12)	Li1–C46	0.778	1.464	0.171	2.564
Li(1)–C(1)	Li1–C12	0.777	1.452	0.171	2.593
Li(1)–N(3)	Li1–N6	0.792	1.399	0.131	2.709
Li(1)–N(7)	Li1–N10	0.873	1.569	0.075	1.417
C(1)–N(2)	C12–N5	1.393	0.889	1.667	-13.331
C(6)–N(2)	C27–N5	0.605	0.833	1.964	-19.231
C(4)–N(2)	C20–N5	0.616	0.848	1.820	-15.867
C(6)–N(3)	C27–N6	0.617	0.857	1.751	-14.613

### 3.2.4 Ein Selten-Erd-Derivat: Umsetzung des dilithiierten Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methans (**3**) mit $[\text{YCpCl}_2]^*$

#### Synthese der Verbindung **5**:

Um die Reaktivität der dilithiierten Verbindung **3** zu testen, wurde diese mit dem Cyclopentadienylyttriumdichlorkomplex  $[\text{YCpCl}_2 \cdot 3\text{THF}]$  in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 in Toluol umgesetzt (Schema 3.7), wobei eine vierfache Salzeliminierung von LiCl erwartet wurde. Das Produkt konnte durch Einengen des Filtrats und Überschichtung mit wenig Pentan nach vier Tagen in Form von kleinen Rauten kristallisiert werden. Diese wurden röntgenkristallographisch, durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^7\text{Li}$ -, HMBC- und HMQC-NMR-Spektroskopie und durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



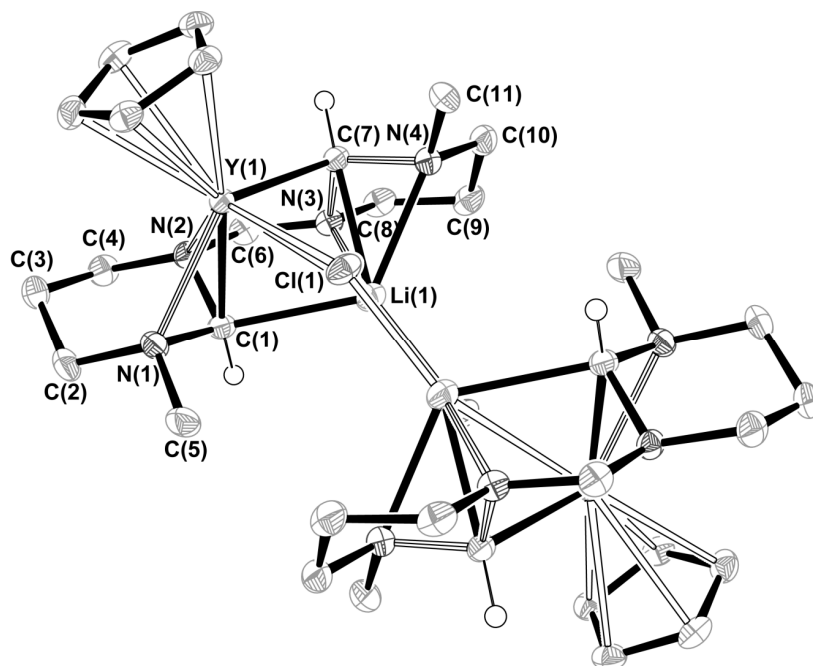
**Schema 3.7:** Synthese des Selten-Erd-Derivates **5**.

#### Kristallstrukturanalyse:

Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 3.17). Zweifache Salzeliminierung von LiCl liefert Verbindung **5**, in der das Carbanion C(7) an das Lithiumatom Li(1) und das andere Carbanion C(1) an das Yttriumatom gebunden ist. Es handelt sich um ein Dimer, dessen monomere Einheiten über einen Vierring aus zwei Lithium- und zwei Chloridionen verknüpft sind (Abb. 3.18). Im Zentrum dieses Vierrings liegt das Inversionszentrum des Komplexes. Das Yttriumatom ist koordiniert gebunden an die beiden Carbanionen des

\* Diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Benjamin Hellmann an der Universität Bielefeld durchgeführt.

Heterocyclus C(1) und C(7) [2.383(2) bzw. 2.529(2) Å], an zwei Stickstoffdonoren N(1) und N(2) [2.445(2) bzw. 2.404(2) Å], an einen  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Ring



**Abbildung 3.17:** Molekülstruktur von Verbindung **5**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome bis auf die an C(1) und C(7) gebundenen nicht abgebildet.

und an jeweils einem Chloratom Cl(1) [2.648(1) Å]. Das Lithiumatom koordiniert an beide Carbanionen C(1) und C(7)

[2.364(3) bzw. 2.266(3) Å], an

zwei Stickstoffdonoren N(3) und N(4) [2.039(3) bzw. 2.296(3) Å]

und an ein Chloratom Cl(1a). Der

verbrückende „Lithiumchlorid“-

Vierring weist für die beiden

Li(1)-Cl(1a)- bzw. Li(1a)-Cl(1)-

Bindungen, welche die Dimer-

hälften verbrücken, Bindungslängen

von 2.328(3) Å auf, während die beiden anderen Li(1)-Cl(1)- bzw. Li(1a)-Cl(1a)-

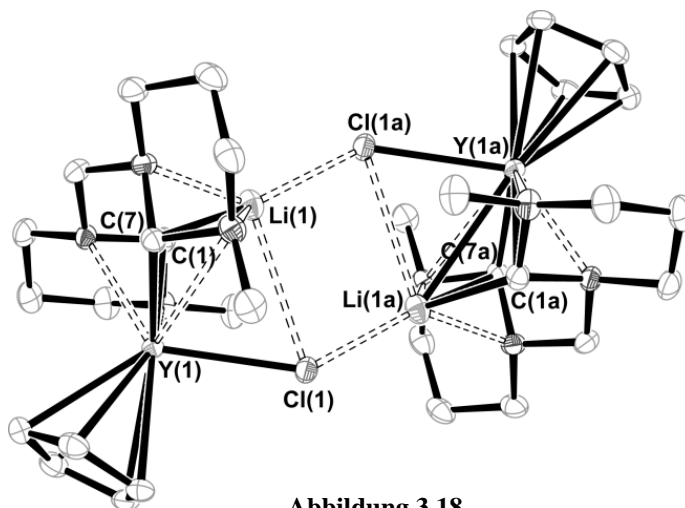
Bindungen eine Länge von 3.008(3) Å besitzen. Im Vierring ist der Winkel am

Lithiumatom 97.8(1)° und am Chloratom 82.2(1)°. Die Winkel an den Carbanionen C(1)

und C(7) zwischen dem Yttriumatom und dem Lithiumatom betragen 77.9(1)° [Li(1)-

C(1)-Y(1)] bzw. 76.7(1)° [Li(1)-C(7)-Y(1)]. Die Winkel um das Lithiumatom nehmen

einen Bereich von 40.1(1) [N(3)-Li(1)-C(7)] bis 155.3(1)° [C(7)-Li(1)-Cl(1a)] ein. Der



**Abbildung 3.18**

mittlere Bindungsabstand vom Cyclopentadienylliganden zum Yttriumatom beträgt 2.676 Å. Auffällig ist der ungewöhnlich kurze Yttrium-Lithium-Abstand von 2.984(3) Å.

**Tabelle 3.7:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **5**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Li(1)-Cl(1a)	2.328(3)	C(7)-Y(1)-Cl(1)	93.6(1)
Li(1)-Cl(1)	3.008(3)	C(1)-Y(1)-Cl(1)	94.0(1)
Li(1)-N(3)	2.039(3)	C(1)-Y(1)-C(7)	81.1(1)
Li(1)-N(4)	2.296(3)	Li(1)-Y(1)-Cl(1)	64.2(1)
Y(1)-N(1)	2.445(2)	Y(1)-Li(1)-Cl(1)	52.5(1)
Y(1)-N(2)	2.404(2)	Y(1)-Li(1)-Cl(1a)	144.8(1)
Li(1)-C(1)	2.364(3)	Cl(1)-Li(1)-C(1)	85.7(1)
Li(1)-C(7)	2.266(3)	Cl(1)-Li(1)-C(7)	90.3(1)
Y(1)-C(1)	2.383(2)	C(1)-Li(1)-C(7)	87.2(1)
Y(1)-C(7)	2.529(2)	Cl(1)-Li(1)-Cl(1a)	97.8(1)
Y(1)-Cl(1)	2.648(1)	Li(1)-Cl(1)-Li(1a)	82.2(1)
Y(1)-C(12-15)	2.676 <i>av.</i>	Y(1)-Cl(1)-Li(1)	63.3(1)
Y(1)-Li(1)	2.984(3)	Y(1)-Cl(1)-Li(1a)	140.0(1)
		Li(1)-C(1)-Y(1)	77.9(1)
		Li(1)-C(7)-Y(1)	76.7(1)

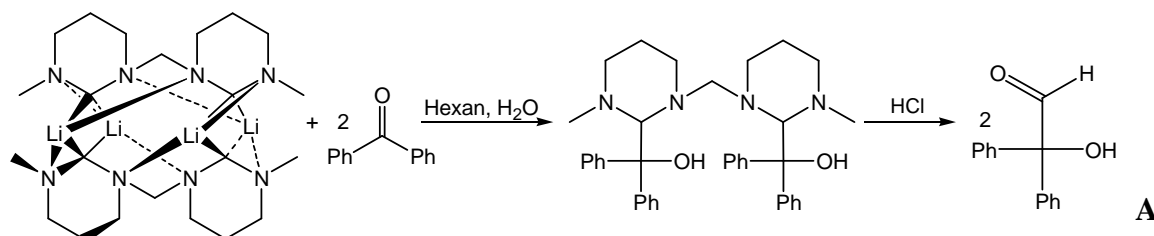
Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrieoperation: **a: -x+1,-y,-z+1**.

#### Struktur in Lösung:

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten nur mit Hilfe von  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC- und -HMQC-NMR-Spektren ausgewertet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen zwei Singuletts (2.33 und 2.41 ppm), für die Methyleinheiten zwischen den Stickstoffatomen zwei breite Signale (2.61 und 3.17 ppm) und für die Protonen der Methin-Einheiten zwei Singuletts bei 1.79 ppm für *YCH* und bei 1.83 ppm für *LiCH*. Für die Cp-Ringe wird ein Signal bei 6.22 ppm gefunden. Wie in den oben beschriebenen NMR-Spektren der Verbindung **3** spaltet die Propylenbrücke der Heterocyclen in mehrere verschiedene Multipletts auf, worauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird. Weitere Informationen können dem Experimententeil entnommen werden. Das  $^7\text{Li}$ -NMR zeigt ein Signal bei -0.07 ppm.

### 3.2.5 Reaktivitätsversuche der Verbindung 3 als Acyl-Gruppen-Transferreagenz

Die Verwendung lithierter Aminale eröffnet eine Alternative zur Umpolung nach COREY und SEEBACH. Bereits untersucht ist dies für die Umsetzung von Arylketonen mit lithiiertem TMTAC (**1**) (Schema 2.25).<sup>[21]</sup> Es wurden erste Versuche unternommen, Verbindung **3** analog den 1,3-Dithianen bei der COREY-SEEBACH-Methode als Reagenz einzusetzen, um in einer Umpolungsreaktion ein Acylanion in elektrophile Carbonylverbindungen einzuführen. Dazu wurde Verbindung **3** mit Benzophenon im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 umgesetzt und nach wässriger Aufarbeitung sauer hydrolysiert (Schema 3.8).



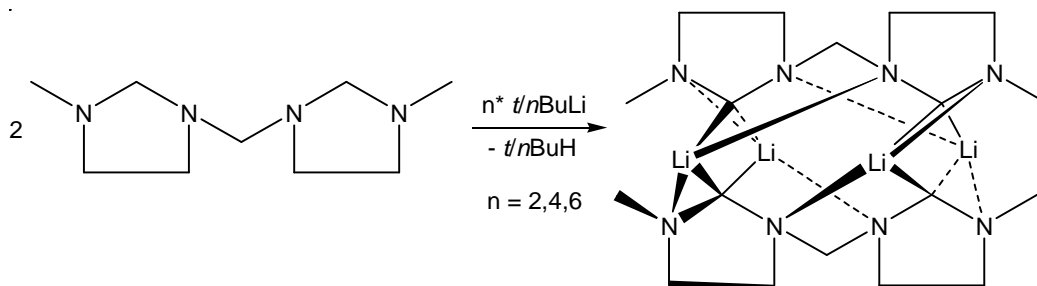
**Schema 3.8:** Umsetzung der Verbindung **3** mit Benzophenon und anschließende saure Aufarbeitung.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kann der Hydroxydiphenylacetaldehyd (**A**) identifiziert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen im aromatischen Bereich für die Phenylgruppen (6.95 - 7.80 ppm), die Singuletts der OH-Funktion bei 4.30 ppm und der Aldehydfunktion bei 9.55 ppm. Die Integralverhältnisse im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die Massenspektren zeigen das Vorhandensein von unumgesetztem Benzophenon, wodurch die mäßigen Ausbeuten von 51 % erklärt werden können.



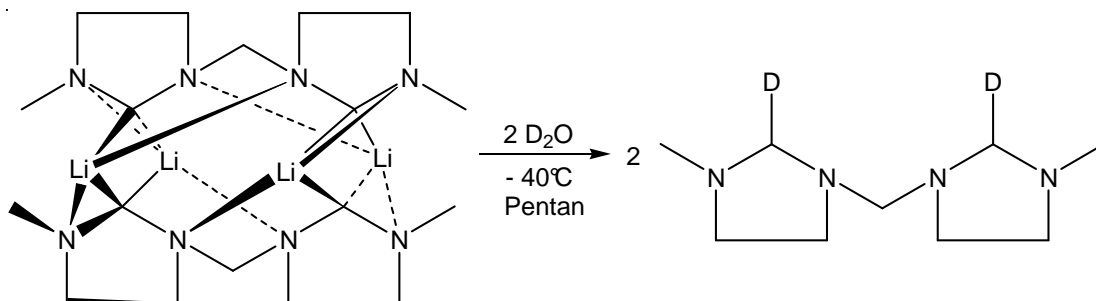
### 3.2.6 Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan (6)

Die Reaktion des verwandten Heterocyclus Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan verläuft analog zur Umsetzung beschrieben in 3.2.1 (Schema 3.9). Das Produkt **6** ist im Gegensatz zur Verbindung **3** in allen gängigen Lösungsmitteln viel schlechter löslich und somit schwierig durch NMR-Studien zu charakterisieren. Es konnten aus Kristallisationsansätzen bei diversen Temperaturen und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.



Schema 3.9: Synthese der Verbindung **6**.

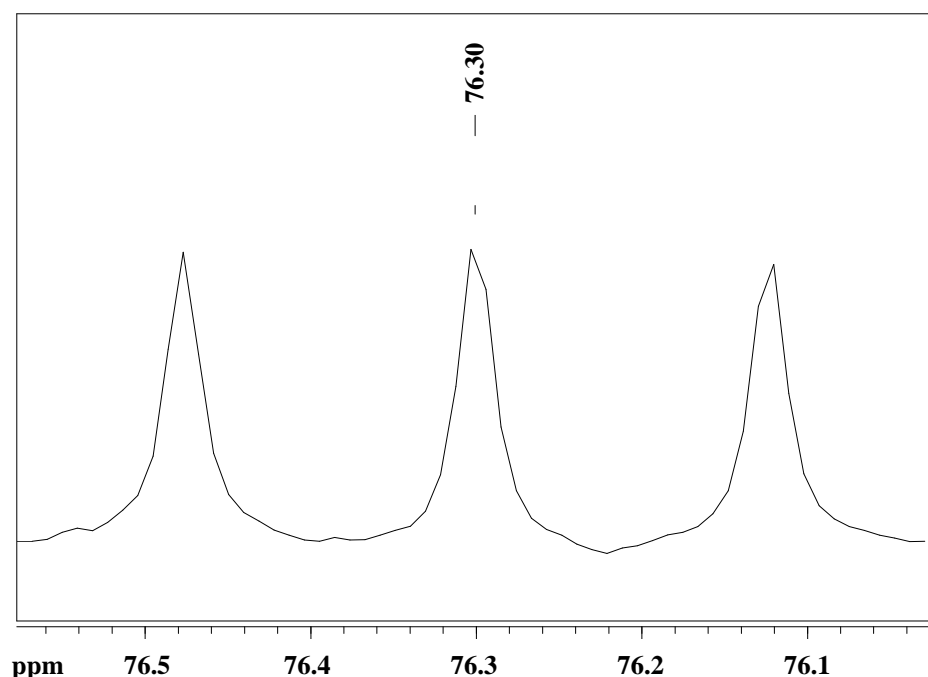
Um die Position der Deprotonierung zu lokalisieren wurde in einem weiteren Experiment der entstandene Feststoff **6** mit zwei Äquivalenten  $D_2O$  gequenchet (Schema 3.10) und durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren charakterisiert. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der



Schema 3.10: Deuterierung der Verbindung **6**.

deutierten Spezies konnte anhand eines 1:1:1-Tripletts bei 76.3 ppm (Abb. 3.19) nachgewiesen werden, dass beide cyclischen Aminalfunktionen  $NCH_2N$  durch  $tBuLi$  deprotoniert wurden. Die  $^1J_{C,D}$ -Kopplungskonstante beträgt 22.3 Hz. Des Weiteren sind die Signale der Methylgruppen bei 43.0 ppm, die der  $CH_2CH_2$ -Brücke (49.7/55.1 ppm) und das der Methyleneinheit bei 76.7 ppm sichtbar.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt bei 2.48 ppm ein Triplet mit einem relativen Integral entsprechend zwei H-Atomen und einer  $^2J_{H,D}$ -Kopplungskonstante von 3.8 Hz, das den deuterierten Aminaleinheiten zugewiesen werden kann, und bestätigt somit die Erkenntnisse aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum.



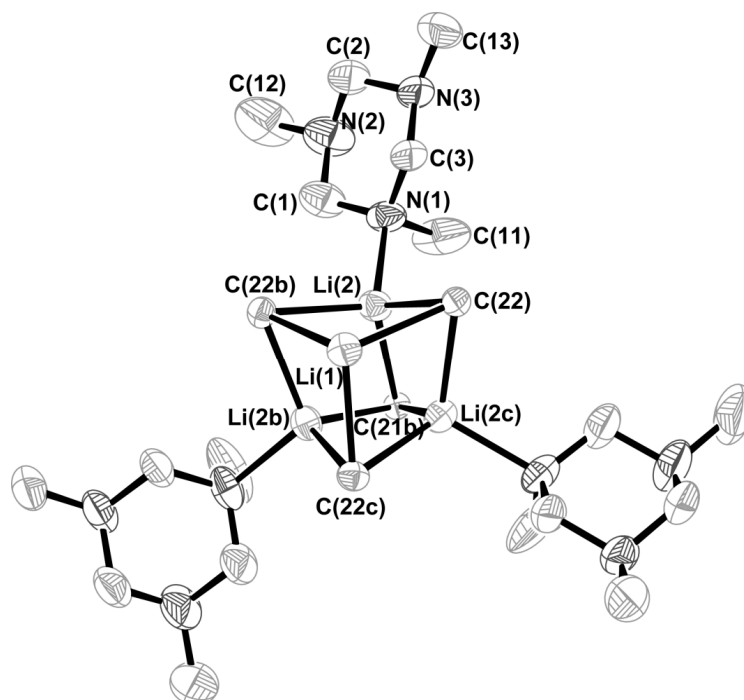
**Abbildung 3.19:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Spezies. Die  $^1J_{\text{C,D}}$ -Kopplungskonstante beträgt 22.3 Hz.

### 3.3 TMTAC-Addukt mit Methyllithium (7)

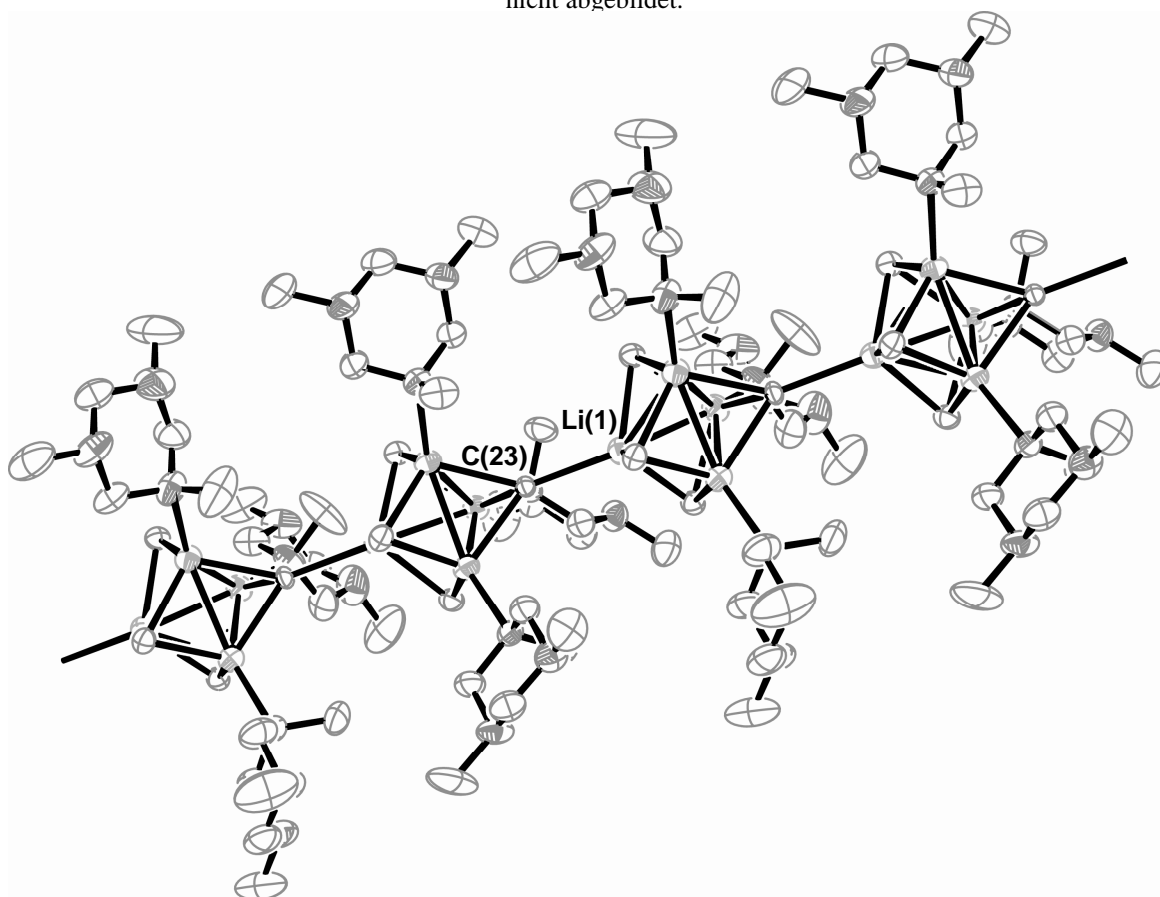
Im Gegensatz zu *n*- oder *t*-Butyllithium ist Methyllithium nicht in der Lage TMTAC zu deprotonieren, was zeigt wie wichtig die Basizität der carbanionischen Gruppe ist. Aus der Umsetzung von Methyllithium mit TMTAC konnte aber bei  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein  $[(\text{MeLi})_4\cdot\text{TMTAC}]$ -Addukt (**7**) isoliert werden. Charakterisiert werden konnte dieses Addukt durch NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  sowie durch eine Elementaranalyse. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppe des Lithiumatoms eine Verschiebung von 0.50 ppm, für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen des TMTAC ein Singulett bei 2.14 ppm und für die Methyleinheit zwischen zwei Stickstoffatomen ein breites Signal bei 3.06 ppm.

#### *Kristallstrukturanalyse:*

Die Molekülstruktur von Verbindung **7** im Festkörper ist in Abb. 3.20 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 3.8 entnommen werden. Die tetramere Struktur von MeLi wurde durch die Adduktbildung mit TMTAC nicht aufgebrochen. Nur der Grad der Aggregation der tetrameren Einheit hat sich verändert. Die tetrameren Einheiten sind über endlose Ketten von  $\text{Li}\cdots\text{C}$ -Wechselwirkungen mit



**Abbildung 3.20:** Ausschnitt der Molekülstruktur von Verbindung **7**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.



**Abbildung 3.21:** Kettenstruktur des MeLi·TMTAC-Addukts (**7**). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

einer Länge von 2.387(8) Å [Li(1)-C(23)] verknüpft (Abb. 3.21). Die Li–C Abstände innerhalb der tetrameren Einheiten liegen in einem Bereich von 2.233(5) und 2.272(5) Å und sind somit vergleichbar zu den Abständen in purem MeLi (2.279 Å)<sup>[30]</sup> aber auch zu denen im THF-Solvat [(MeLi)<sub>4</sub>·4 THF] (2.24 Å).<sup>[32]</sup> Die restlichen drei Lithiumatome dieser Einheit in **7** koordinieren jeweils an ein Stickstoffatom einer TMTAC-Einheit (Li–N 2.105(5) bis 2.136(4) Å). Die Methylgruppen an den Lithium-gebundenen Stickstoffatomen des N<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Rings befinden sich im Gegensatz zu den anderen beiden Stickstoff-gebundenen Methylgruppen in axialer Position. Dies bestätigt die Präferenz der Methylgruppen an den Metall-gebundenen Stickstoffatomen die axiale Position einzunehmen, wie es bereits in anderen TMTAC-Addukten mit Lewis-Säuren (z. B. mit Trimethylaluminium) beobachtet wurde.<sup>[79]</sup>

**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **7**.

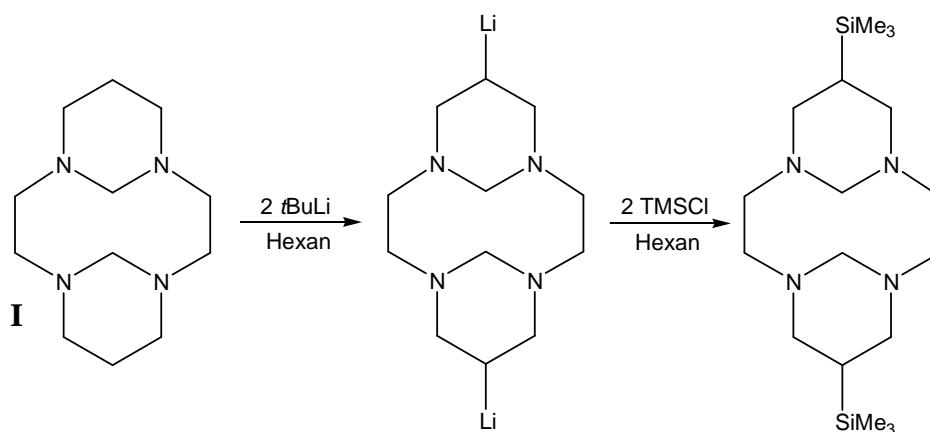
Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Li(2)-Li(1c)	2.525(7)	C(1)-N(1)-Li(2)	112.2(2)
Li(2)-Li(1b)	2.548(7)	C(3)-N(1)-Li(2)	107.0(2)
Li(2c)-C(22)	2.260(4)	Li(2)-C(21)-Li(2a)	68.2(2)
Li(2)-C(22)	2.253(5)	Li(2)-C(22)-Li(1c)	68.0(2)
Li(2a)-C(22)	2.233(5)	Li(2)-C(22)-Li(1a)	69.2(2)
Li(2)-C(21)	2.272(5)	C(22)-Li(2)-C(21)	107.0(2)
Li(1)-C(23)	2.387(8)	C(22)-Li(2)-Li(1c)	56.1(1)
N(1)-Li(2)	2.105(5)	N(1)-Li(2)-C(22)	111.1(2)
N(5)-Li(4)	2.136(4)	N(1)-Li(2)-C(22)	110.7(2)

Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrioperationen: **a:** -x+y+1, -x+1, z; **b:** -y+1, x-y, z; **c:** x+1/3, y-1/3, z+2/3.

### 3.4 Versuche zur direkten Lithiierung verschiedener Heterocyclen

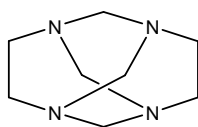
#### 3.4.1 Umsetzungsversuche von N-Heterocyclen mit Lithiumalkylen

Nach G. ROYAL *et al.* lässt sich 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) in einer Reaktion mit Formaldehyd in wässriger Lösung zu einem verbrückten Cyclam-Derivat umsetzen, dem 1,4,8,11-Tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan (**I**, Schema 3.11).<sup>[148]</sup> Dies verbrückte Cyclam wurde in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 mit *t*BuLi umgesetzt (Schema 3.11). Ohne Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Produkt *in situ* im Verhältnis 1:2 bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Chlortrimethylsilan zur Reaktion gebracht.



Schema 3.11

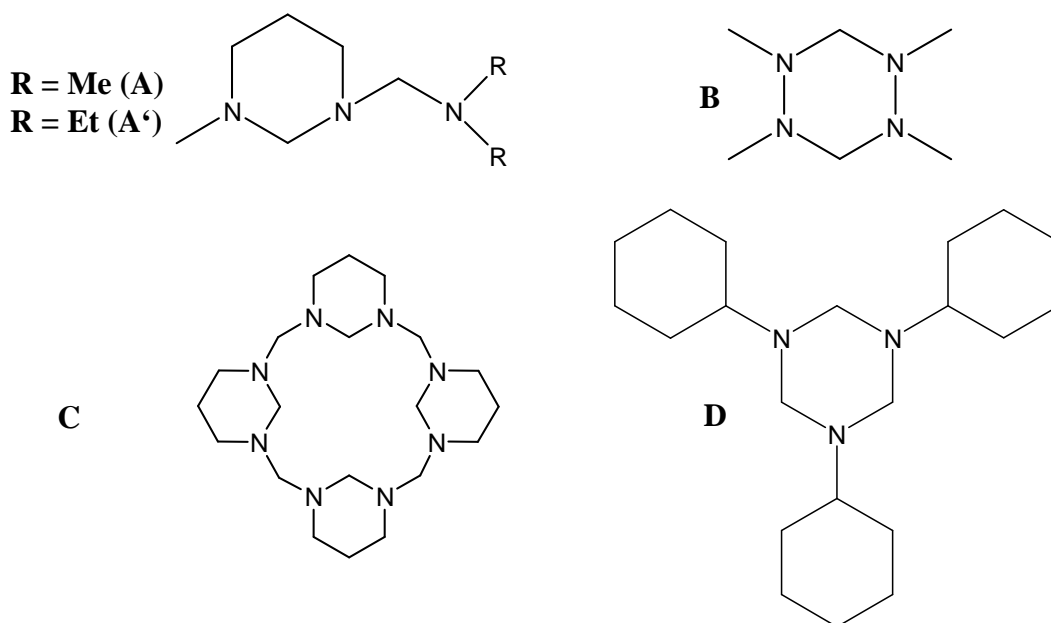
An Hand der NMR-Spektren lässt sich eindeutig erkennen, dass die Lithiierung und die folgende Substituierung nicht wie erhofft an der Methylengruppe zwischen zwei Stickstoffatomen ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), sondern an der  $\beta$ -Position stattgefunden hat. Diese Reaktivität der Metallierung an der nicht stickstoff-flankierten Methylengruppe, der einzigen nicht zu einem N-Atom nachbarständigen und somit aktivierten Gruppe wurde bereits bei der Lithiierung von DMDAC beobachtet.<sup>[21]</sup> Um dies zu verhindern, wurde ein zum Cyclam ähnlicher Heterocyclen gesucht, der diese  $\beta$ -Position nicht aufweist. Es wurden einige Versuche unternommen, das 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6.2.1.1]dodecan (Schema 3.12) mit Butyllithium zur Reaktion zu bringen.



**Schema 3.12:** 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6.2.1.1]dodecan

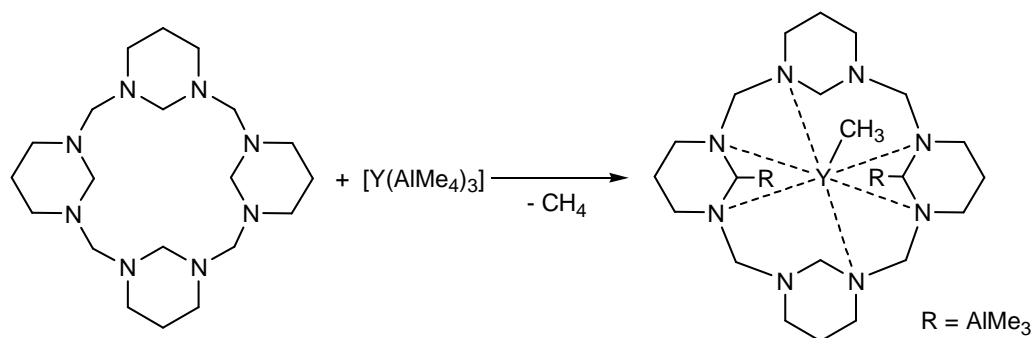
Die Reaktionstemperatur, das Lithiumalkyl, das Lösungsmittel und die Reaktionsdauer wurden variiert, jedoch konnte keine Deprotonierung erreicht werden. In den NMR-Spektren konnte jeweils nur das Edukt identifiziert und auskristallisiert werden.

Die nachfolgenden Heterocyclen (1-Dimethyl-aminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (**A**), 1-Diethyl-aminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (**A'**), 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraazacyclohexan (**B**), 1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]-octeicosan<sup>[92]</sup> (**C**) und 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (**D**)) zeigen weitere Beispiele für Substrate, deren Reaktionen mit Butyllithium untersucht wurden (Schema 3.13).



**Schema 3.13**

Die direkte Deprotonierung von **C** gelang überraschenderweise bei der Umsetzung mit  $[Y(AlMe_4)_3]$  (Schema 3.14),<sup>[96]</sup> daher wurde diese Reaktivität auch in Reaktionen mit Lithiumalkylen untersucht, die im Allgemeinen stärkere Basen als die Aluminate der Selten-Erdmetalle sind.



**Schema 3.14:** Reaktion von **C** mit  $[Y(AlMe_4)_3]$ .

Die N-Heterocyclen **A**, **A'**, **B**, **C** und **D** wurden mit einem Äquivalent *n*- oder *t*-Butyllithium in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt, wobei in mehreren Versuchen die Reaktionsführung verändert wurde (Temperatur, Lösungsmittel, Lithiumalkyl und Stöchiometrie). Im Falle der Liganden **C** und **D** ist wahrscheinlich deren schlechte Löslichkeit und somit die herabgesetzte Reaktivität ein Grund für die nicht stattfindende Deprotonierung. Auch in polaren Lösungsmitteln wie THF und Diethylether konnte keine Lithiierung erzielt werden. In den NMR-Spektren sind nur jeweils die Signale der Edukte zu finden.

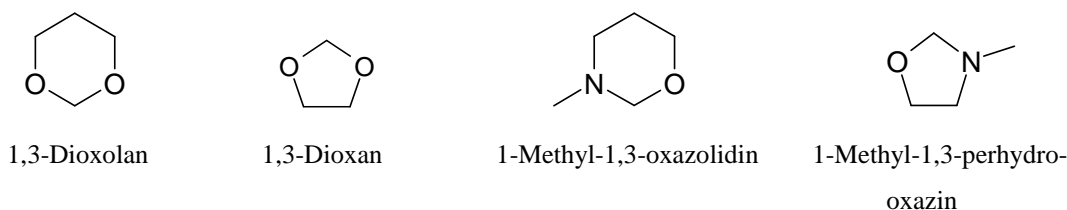
Das 1-Dimethyl-aminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (**A**) bietet mehrere Möglichkeiten zur Deprotonierung. Zum einen an einer der NCH<sub>3</sub>-Gruppen oder zum anderen an einer stickstoff-flankierten endo- oder exocyclischen Methylengruppe. Bei den Umsetzungen der Heterocyclen **A** bzw. **A'** fiel in der Kälte ein Feststoff aus, der jedoch bei Raumtemperatur instabil ist. Daher wurde die lithiierte Spezies direkt bei –78 °C mit D<sub>2</sub>O gequencht, um die Position der Deprotonierung zu lokalisieren. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung von **A'** deutet auf eine Lithiierung an der endocyclischen NCH<sub>2</sub>N-Position hin. Ein breites Signal bei 2.82 ppm wird für die Protonen der exocyclischen Methylengruppe und ein Singulett bei 4.80 ppm für die Protonen der deuterierten Methin-Einheit gefunden. Wegen der geringen Ausbeute und der schlechten Handhabbarkeit der lithiierten Verbindung konnte keine weitere analytische Charakterisierung durchgeführt werden.

Tetramethyl-1,2,4,5-tetraazacyclohexan (**B**) wurde mit *n*BuLi bei –80 °C umgesetzt. In der Kälte fiel ein Feststoff aus, der bei Raumtemperatur unter Wärmeabgabe wieder in Lösung geht. Das Lösungsmittel wurde entfernt und von dem erhaltenen Feststoff ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen, das breite Signale zeigt, die nicht umgesetztem Lithiumalkyl zugeschrieben werden können. Auch bei längerer Reaktionsdauer konnte

keine Deprotonierung erzielt werden. Der Versuch, den in der Kälte ausgefallenen Feststoff durch direkte Filtration zu isolieren, schlug ebenfalls fehl.

### 3.4.2 Umsetzungsversuche von N/O-Heterocyclen mit Lithiumalkylen

Ein ambitioniertes Ziel ist die direkte Deprotonierung von Methylen-Einheiten zwischen zwei O-Donor- bzw. O/N-Donoratomen. Die folgenden Substrate kamen dabei zum Einsatz, um die Möglichkeiten dieser Chemie auszuloten:



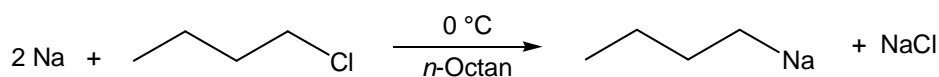
Schema 3.15

Die jeweiligen Heterocyclen wurden mit einem Äquivalent des Lithiumalkyls versetzt, wobei die Reaktionsdauer, die Temperatur, das Lösungsmittel und das Lithiumalkyl verändert wurden. Die direkte Deprotonierung einer Methylen-Einheit zwischen zwei O-Donor- bzw. O/N-Donoratomen konnte nicht erzielt werden, die starke Abstoßung der zwei freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome und der negativen Ladung des Carbanions könnte der Grund dafür sein.



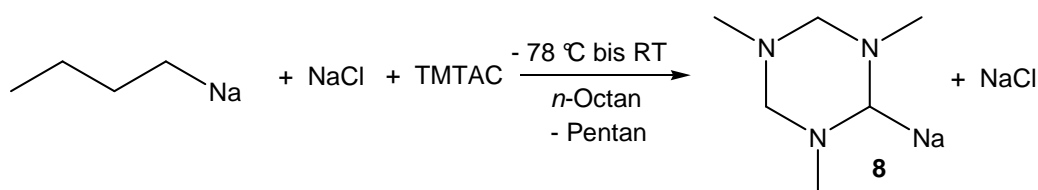
### 3.5 Pentylnatrium als Deprotonierungsreagenz

Die Lithiierungsversuche mit *t*-Butyllithium waren bei einigen oben genannten Aminen wie z. B. 1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosan (**C**) und 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (**D**) nicht erfolgreich (Schema 3.13). Daher wurde eine stärkere Base als die gängigen Lithiumalkyle gesucht. Pentylnatrium wurde aus einer Suspension von Natrium und 1-Chlorpentan bei 0 °C in Octan dargestellt<sup>[93]</sup> (Schema 3.16) und *in situ* mit dem gewünschten N-Heterocyclus umgesetzt.



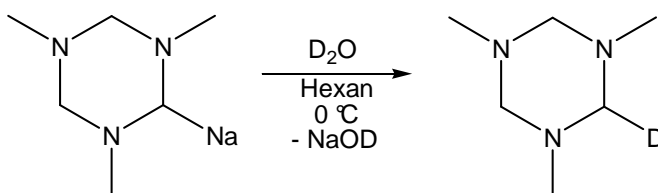
Schema 3.16: Darstellung von Pentylnatrium.

Als Vorversuch wurde zunächst TMTAC, welches schon durch *n*BuLi deprotoniert wird, als Reagenz verwendet und bei –78 °C *in situ* mit Pentylnatrium in Octan zur Reaktion gebracht (Schema 3.17). Eine Elementaranalyse des Produkts kann auf Grund des entstandenen Natriumchlorids in der Vorstufensynthese nicht durchgeführt werden, da dieses nicht vom Produkt abgetrennt werden kann.



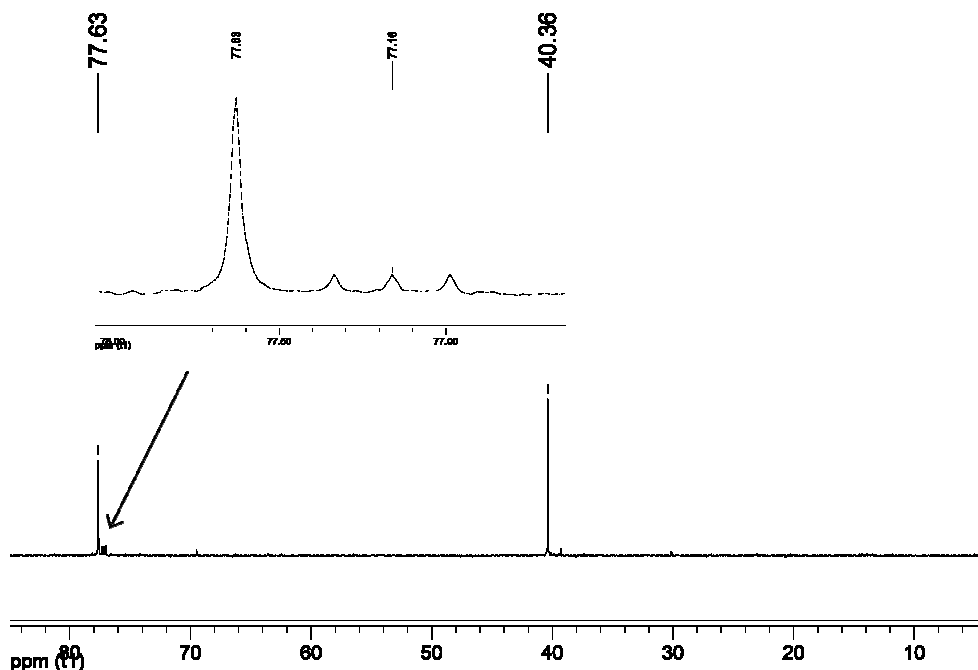
Schema 3.17: Deprotonierung von TMTAC mit Pentylnatrium.

Es sind bisher nur wenige NMR-spektroskopische Untersuchungen von Organonatrium-Verbindungen wie z. B. von Methylnatrium, *n*-Butylnatrium·THF<sup>[94]</sup> und *n*-Butylnatrium·TMEDA<sup>[95]</sup> bekannt. Wegen der schlechten Löslichkeit von Organonatrium-Verbindungen wurde das Na-TMTAC (**8**) bei –40 °C in Hexan mit D<sub>2</sub>O gequenchet, um die Position der Deprotonierung zu lokalisieren (Schema 3.18) und anschließend mit den bekannten Ergebnissen des deuterierten TMTAC von der Arbeitsgruppe um KÖHN verglichen.<sup>[19]</sup>



Schema 3.18: Deuterierung von Verbindung **8**.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Spezies von Verbindung **8** konnte anhand eines 1:1:1-Tripletts bei 77.2 ppm nachgewiesen werden (Abb. 3.22), dass die Deprotonierung an der endocyclischen Aminalfunktion  $\text{NCH}_2\text{N}$  stattgefunden hat, die auch durch  $t\text{BuLi}$  deprotoniert wurde. Die  $^1J_{\text{C,D}}$ -Kopplungskonstante beträgt 21.8 Hz. Des Weiteren sind die Signale der Methylgruppen bei 40.4 ppm und das der Methylenbrücke bei 77.6 ppm zu erkennen.



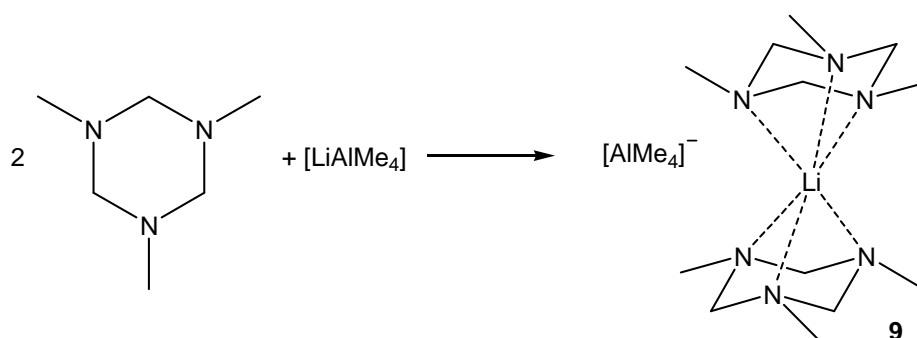
**Abbildung 3.22:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Spezies. Die  $^1J_{\text{C,D}}$ -Kopplungskonstante beträgt 21.8 Hz.

Diese Reaktivität sollte im Folgenden auf andere Heterocyclen übertragen werden. Dazu wurden analog zur Umsetzung mit TMTAC, Octa-azacyclooctacosan (**C**) und 1,3,5-Tri-cyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (**D**) mit Pentylnatrium zur Reaktion gebracht. Es konnte trotz stärkerer Basizität des Pentylnatriums im Vergleich zum  $t\text{BuLi}$  keine Deprotonierung erreicht werden. Dies zeigten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der deuterierten Natrium-Verbindungen, in denen nur die Signale der Edukte detektiert werden konnten.

### 3.6 [LiAlMe<sub>4</sub>] als Deprotonierungsreagenz

Auf der Suche nach alternativen Deprotonierungsreagenzien zu den Lithiumalkylen, stellte sich die Frage, ob Lithiumtetramethylaluminat wie [Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] in der Lage ist, N-Heterocyclen zu deprotonieren. Bekannt ist, dass [Y(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] bei der Umsetzung mit Octa-azacyclooctacosan (C) den N-Heterocyclen an einer Methylengruppe zwischen zwei Stickstoffatomen metalliert (Schema 3.14).<sup>[96]</sup>

[LiAlMe<sub>4</sub>], welches aus MeLi und AlMe<sub>3</sub> dargestellt wird,<sup>[97]</sup> wurde bei –78 °C in Hexan mit TMTAC zur Reaktion gebracht (Schema 3.19). Das entstandene Produkt **9** konnte durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>7</sup>Li- und <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie sowie durch eine Elementaranalyse identifiziert werden. Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wuchsen bei 4 °C innerhalb einer Woche.

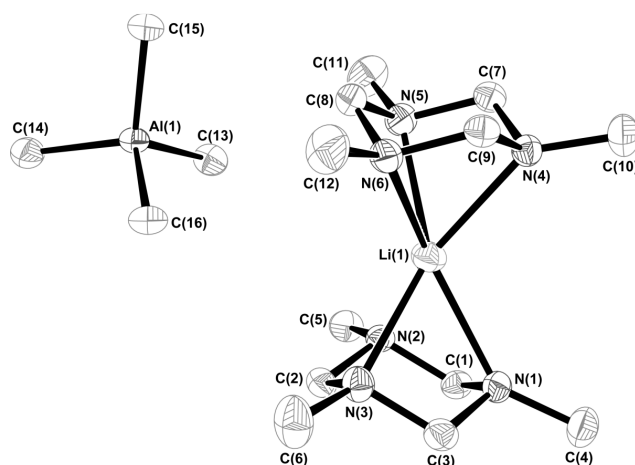


**Schema 3.19:** Reaktion von [LiAlMe<sub>4</sub>] und TMTAC.

Der Molekülstruktur der Verbindung **9** kann entnommen werden, dass TMTAC von [LiAlMe<sub>4</sub>] nicht deprotoniert wurde. Verbindung **9** liegt als Addukt aus einem [AlMe<sub>4</sub>]<sup>–</sup>- und einem Li<sup>+</sup>-Ion vor, an welches zwei TMTAC-Ringe über sechs Stickstoffatome koordinieren. In Lösung (NMR-Spektren wurden von dem entstandenen Feststoff, nicht von den Kristallen aufgenommen) koordiniert jedoch nur ein TMTAC-Ring mit seinen drei Stickstoffatomen an das Li<sup>+</sup>-Ion, was aus dem Integralverhältnis der [AlMe<sub>4</sub>]<sup>–</sup>-Protonen (–0.33 ppm, 12H) zu den Signalen der Protonen der Methylgruppen (1.65 ppm, 9H) bzw. der Methylengruppen (1.69/2.93, d, 2x3H) des TMTAC geschlossen werden kann. Im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum wird ein Signal bei 0.18 ppm ([LiAlMe<sub>4</sub>] bei –0.09 ppm<sup>[154]</sup>) und im <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum ein Signal bei 154 ppm ( $\nu_{1/2} = 140$  Hz) gefunden. Die Elementaranalyse der Kristalle bestätigt für den Festkörper die Koordination von zwei TMTAC-Ringen an das Lithiumatom.

*Kristallstrukturanalyse:*

Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 3.23 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel können Tabelle 3.9 entnommen werden. Die Li-N Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.183(2) bis 2.350(2) Å. Das Lithiumatom ist sechsfach-koordiniert mit Winkeln zwischen 61.2(1) und 63.1(1)° (N-Li-N, Stickstoffatome in einem TMTAC-Ring) und Winkeln zwischen 102.4(1) und 150.2(1)° (N-Li-N, Stickstoffatome von einem zum anderen TMTAC-Ring).

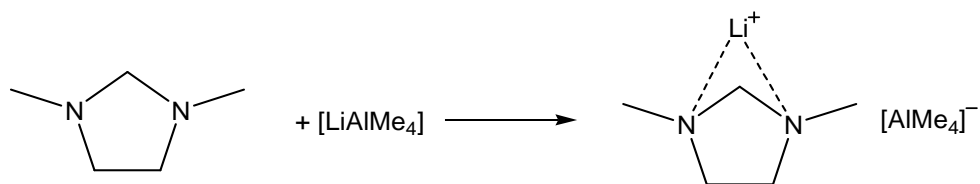


**Abbildung 3.23:** Molekülstruktur von Verbindung **9**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

**Tabelle 3.9:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **9**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Li(1)-N(1)	2.305(2)	N(1)-Li(1)-N(3)	61.2(1)
Li(1)-N(2)	2.183(2)	N(2)-Li(1)-N(3)	62.9(1)
Li(1)-N(3)	2.311(2)	N(2)-Li(1)-N(1)	63.1(1)
Li(1)-N(4)	2.245(2)	N(1)-Li(1)-N(5)	150.2(1)
Li(1)-N(5)	2.350(2)	N(2)-Li(1)-N(6)	141.9(1)
Li(1)-N(6)	2.189(2)	N(6)-Li(1)-N(3)	102.4(1)

Bei der analogen Reaktion von DMDAP mit  $[\text{LiAlMe}_4]$  (Schema 3.20) konnten keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung konnte durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR Spektroskopie sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $-0.37$  ppm für die  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Protonen, ein Singulett für die Methylgruppen an den



**Schema 3.20:** Reaktion von  $[\text{LiAlMe}_4]$  und DMDAP.

Stickstoffatomen bei 1.73 ppm, ein breites Signal für die Ethylenbrücke bei 2.08 ppm und bei 2.41 ppm für die Methylengruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen. Das Integralverhältnis spricht für die Koordination nur eines DMDAP-Rings an das Lithiumatom. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 0.39 ppm und das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 154 ppm ( $\nu_{1/2} = 400$  Hz) ähnlich der Verbindung **9**. Die Werte der Elementaranalyse lassen auf eine Koordination von zwei Liganden an das Lithiumatom im Festkörper schließen.

Ein weiterer Versuch wurde unternommen, um eine Deprotonierung eines N-Heterocyclus mit  $[\text{LiAlMe}_4]$  zu erreichen, indem  $[\text{LiAlMe}_4]$  zuerst mit 12-Krone-4 umgesetzt wurde, um das Lithiumatom vorab zu komplexieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der anschließenden Umsetzung mit TMTAC zeigt ein breites Signal bei  $-0.39$  ppm für die  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Protonen, ein breites Signal bei 1.82 ppm für die Methylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen, ein Singulett bei 2.11 ppm für die Methylgruppen und ein breites Signal bei 3.18 ppm für die Protonen von 12-Krone-4 (12-Krone-4 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: 3.70 ppm). Dies lässt folgern, dass ein TMTAC-Ring sowie eine 12-Krone-4 an das Lithiumatom koordinieren. Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $-0.68$  ppm (Verschiebung zu höherem Feld, da mehr Donoratome an das Lithiumatom koordinieren) und im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum wie bei den beiden vorherigen Verbindungen wird ein Signal bei 154 ppm gefunden. Es konnte also durch Zugabe der 12-Krone-4 keine Deprotonierung eines N-Heterocyclus mit  $[\text{LiAlMe}_4]$  erreicht werden.

### **3.7 Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·-(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt (1a):**

#### **Entfernen der freien TMTAC-Einheit**

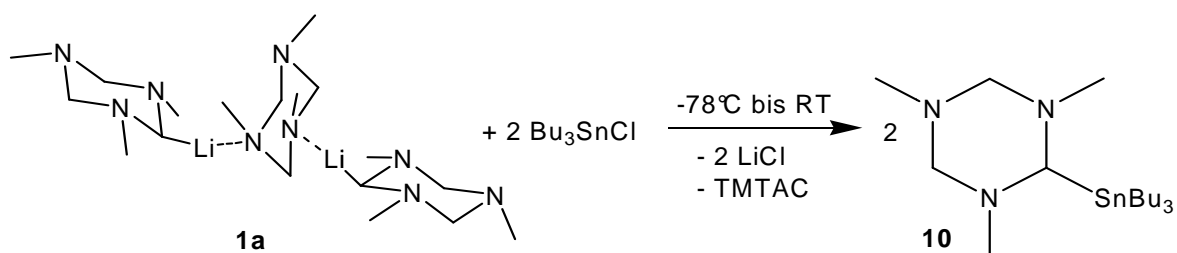
Wie bereits diskutiert, liegt das lithiierte TMTAC **1a** als Addukt aus zwei lithiierten Einheiten und einer freien Einheit des TMTAC  $[(\text{TMTACLi})_2 \cdot \text{TMTAC}]$  vor. Bisher konnte bei anschließenden Umsetzungen z. B. mit Chlortrimethylsilan (siehe 3.8) das TMTAC nicht von den entstehenden Produkten abgetrennt und diese somit nicht in reiner Form synthetisiert werden.<sup>[79]</sup> Deswegen wurden Möglichkeiten zur Entfernung des freien TMTAC wie z. B. über einen Zinn-Lithium-Austausch nach SEYFERTH (s. 3.7.1) oder eine vorherige Umsetzung des TMTAC mit Trimethylerdmetall-Verbindungen (z. B.  $\text{AlMe}_3$ <sup>[79]</sup>) und erst anschließend der Schritt der Lithiierung (s. 3.7.2) ausgelotet. Eine Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) könnte eine weitere Option darstellen (s. 3.7.3). Zusätzlich kann somit die Reaktivität des lithiierten TMTAC untersucht werden und neue Verbindungen können z. B. über eine Transmetallierung mit  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (s. 3.7.1) synthetisiert werden.

#### **3.7.1 Zinn-Lithium-Austausch**

Das Ziel dieser Reaktionsführung war es, über den Weg eines stannylierten Derivats (**10**) die lithiierte Verbindung **1a** ohne die zusätzliche Einheit der freien TMTAC-Base darzustellen. SEYFERTH berichtete erstmals 1959 von dieser Methode um  $\alpha$ -lithiierte Amine zu synthetisieren.<sup>[49]</sup>

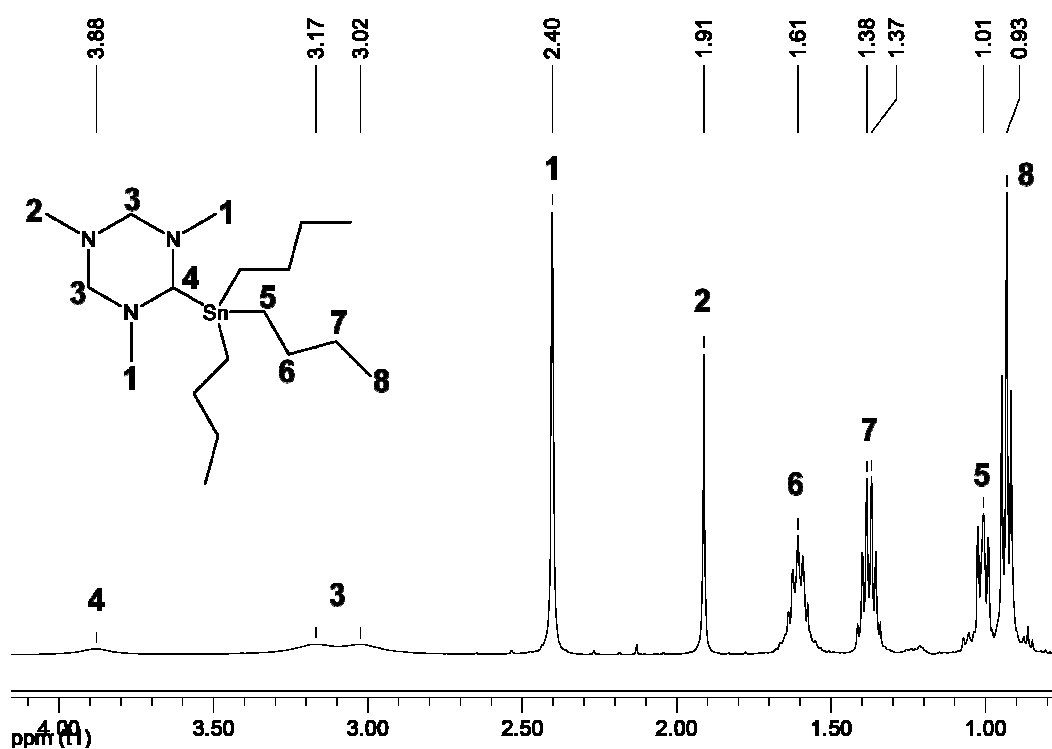
##### **3.7.1.1 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)tributylzinn (10)**

Durch eine Umsetzung der Verbindung **1a** mit Tributylzinnschlorid im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 konnte nach anschließender Filtration und Entfernen des Lösungsmittels die Verbindung **10** dargestellt werden (Schema 3.21). Verbindung **10** wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektroskopie sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



**Schema 3.21:** Synthese von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)tributylzinn (**10**).

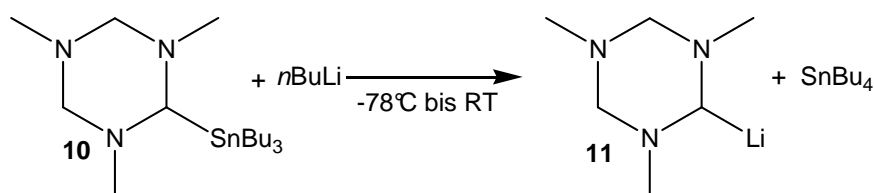
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.24) zeigt zwei Singulets für die Stickstoff-gebundenen Methylgruppen bei 1.91 und 2.40 ppm (**1**, **2**), zwei breite Signale für die Methylengruppen zwischen den Stickstoffatomen bei 3.02 und 3.17 ppm (**3**) und ein Singulett für die stannylierte Methin-Einheit bei 3.88 ppm (**4**). Die Protonen der Butylgruppen spalten wie erwartet in zwei Triplets bei 0.93 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$ , **8**) und 1.01 ppm ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Sn}$ , **5**), in ein Sextett bei 1.37 ppm ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$ , **7**) und ein Quintett bei 1.61 ppm ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$ , **6**) auf. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $-43.7$  ppm gefunden.



**Abbildung 3.24:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 3.7.1.1 Zinn-Lithium-Austausch nach SEYFERTH (11)

Als nächster Schritt wird Verbindung **10** mit  $n\text{BuLi}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Reaktion gebracht (Schema 3.22). Beim Zinn-Lithium-Austausch wird ein Zinnorganyl mit einem Lithiumorganyl umgesetzt, wobei sich durch Austausch der Metalle neue zinn- und lithiumorganische Verbindungen bilden. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die durch die Basenstärke der Organolithiumverbindungen ( $\text{R}'\text{Li}$  und  $\text{RLi}$ , hier  $\text{R}' = n\text{Bu}$ ,  $\text{R} = 2,4,6\text{-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl}$ ) beeinflusst wird.



**Schema 3.22:** Darstellung der reinen lithiierten Verbindung **11** über den Weg des Zinn-Lithium-Austauschs.

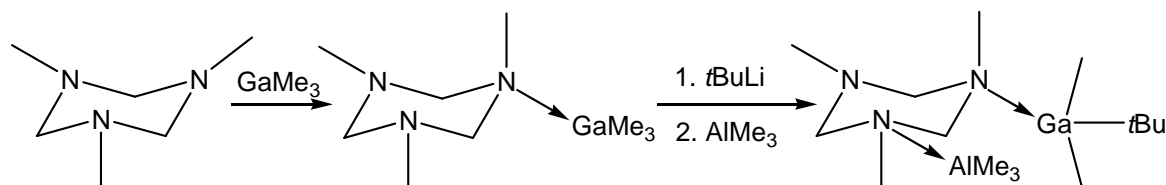
Verbindung **11** konnte durch NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^7\text{Li}$  sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert werden. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung wurden die NMR-Spektren in  $d_8\text{-THF}$  aufgenommen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt wie bei Verbindung **1a** zwei Singulets für die Stickstoff-gebundenen Methylgruppen bei 1.95 und 2.07 ppm, zwei Dubletts für die Methylengruppen bei 1.36 (äquatorialen Protonen) und 3.73 ppm (axialen Protonen) und ein Singulett für die lithiierte Methin-Einheit bei 1.19 ppm. Es werden keine Signale für freies TMTAC detektiert wie bei der Verbindung **1a**. Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 1.08 ppm gefunden, da das THF eine andere Aggregation der Verbindung verursacht (wahrscheinlich  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me}))_2\text{CHLi}(\text{THF})_3]$ ). Ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ergab dagegen eine chemische Verschiebung von 1.54 ppm, was nochmals die unterschiedliche Solvation belegt.

### 3.7.2 Versuchte Lithiierung eines $\text{GaMe}_3 \cdot \text{TMTAC}$ -Addukts

Die Idee war es, zuerst ein Trimethylerdmetall-Addukt des TMTAC zu synthetisieren und dieses anschließend mit einem Lithiumalkyl zu deprotonieren. Durch eine weitere Umsetzung mit  $\text{AlMe}_3$  sollen heterobimetallische Verbindungen erhalten werden, die zwei unterschiedliche Organometallfunktionen im selben Molekül enthalten und dadurch eine abgestufte Reaktivität gegenüber elektrophilen Substraten aufweisen.



Im ersten Schritt wurde TMTAC in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 mit Trimethylgallium umgesetzt. Dieses Addukt ist aus vorherigen Arbeiten bekannt (Schema 3.23).<sup>[79]</sup> Anschließend wurde das gebildete Addukt mit einem Äquivalent *t*BuLi und einem Äquivalent Trimethylaluminium zur Reaktion gebracht. Allerdings kam es nicht



Schema 3.23

zur gewünschten Lithiierung, sondern zur Übertragung einer *tert.*-Butylgruppe vom Lithium- auf das Galliumatom. Bei Zugabe des AlMe<sub>3</sub> kam es zu einer weiteren Adduktbildung (Schema 3.23). Die Verbindung **12** konnte durch NMR-Spektroskopie der Kerne <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>27</sup>Al sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert werden. Aus einer Hexan-Lösung konnten bei 4 °C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

#### Kristallstrukturanalyse:

Die Verbindung **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Eine der Methylgruppen an den Stickstoffatomen im C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring befindet sich in der äquatorialen Position, die anderen beiden Methylgruppen, an die die Trialkylmetalle koordinieren, nehmen die axialen Positionen ein. Der C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ring liegt in Sesselkonformation vor. Die dative Ga(1)-N(2)-Bindung liegt mit 2.216(8) Å in einem vergleichbaren Bereich mit den Bindungsabständen des GaMe<sub>3</sub>·TMTAC-Addukts [2.179(1) Å]<sup>[79]</sup> und des 2,6-

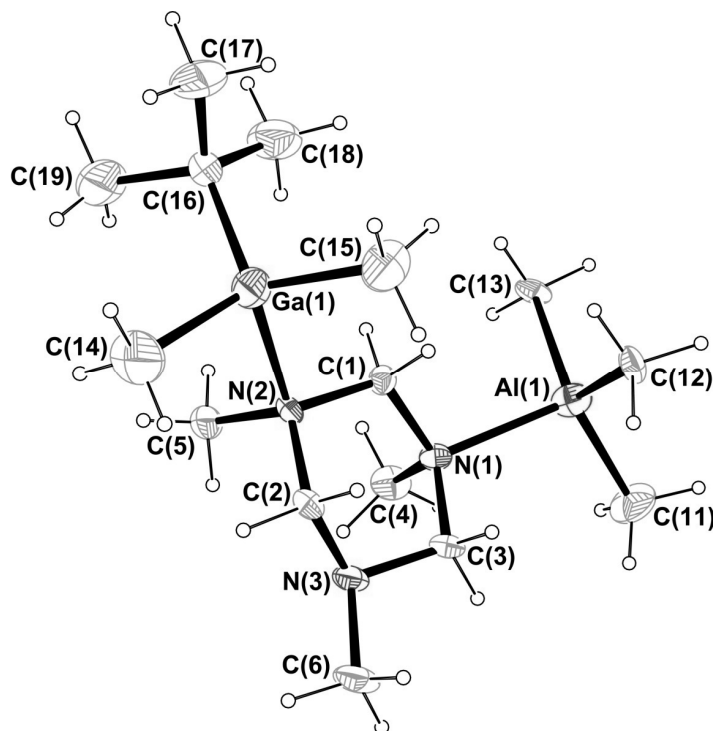


Abbildung 3.25: Molekülstruktur von Verbindung **12**. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht abgebildet.

Dimethylpiperidin-Addukts [2.199(1) Å].<sup>[98]</sup> Das Gallium- sowie das Aluminiumatom sind verzerrt tetraedrisch umgeben, was die Werte der Winkel um das Metallatom zwischen 109.0(4) und 115.0(7)° bzw. 101.1(4) und 115.9(5)° zeigen. Die dative Al(1)-N(1)-Bindung beträgt 2.121(9) Å, die im Vergleich zum Me<sub>3</sub>N·AlMe<sub>3</sub>-Addukt [2.099(10) Å] etwas länger ist.<sup>[104]</sup>

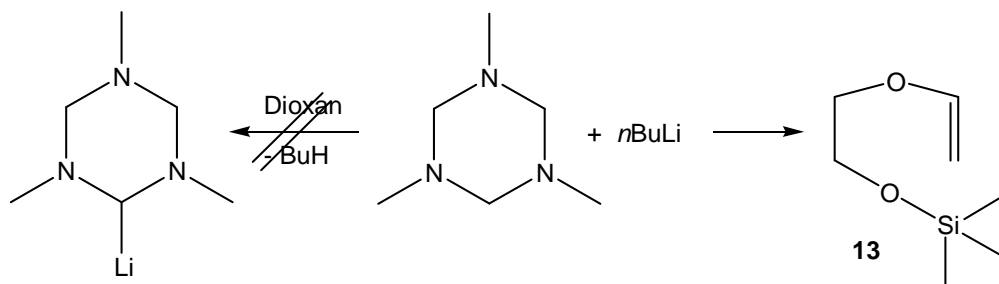
**Tabelle 3.10:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 12.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Ga(1)-N(2)	2.216(8)	N(2)-Ga(1)-C(16)	109.0(4)
Al(1)-N(1)	2.121(9)	C(16)-Ga(1)-C(14)	114.5(6)
Ga(1)-C(14)	1.982(14)	C(15)-Ga(1)-C(14)	115.0(7)
Ga(1)-C(15)	1.965(13)	C(16)-Ga(1)-C(15)	114.2(6)
Ga(1)-C(16)	1.997(13)	N(1)-Al(1)-C(11)	102.6(5)
Al(1)-C(11)	1.980(12)	N(1)-Al(1)-C(12)	103.7(4)
Al(1)-C(12)	1.971(11)	N(1)-Al(1)-C(13)	101.1(4)
Al(1)-C(13)	2.005(10)	C(11)-Al(1)-C(12)	115.3(6)
C(2)-N(3)	1.445(13)	C(12)-Al(1)-C(13)	115.3(5)
C(1)-N(1)	1.492(12)	C(11)-Al(1)-C(13)	115.9(5)
<b>Bindungswinkel</b>	°	Al(1)-N(1)-C(1)	105.8(6)
N(2)-Ga(1)-C(14)	99.8(5)	Ga(1)-N(2)-C(1)	106.7(6)
N(2)-Ga(1)-C(15)	102.3(4)		

### 3.7.3 Variation der Reaktionsbedingungen bei der Lithiierung von TMTAC

#### 3.7.3.1 Lithiierung von TMTAC in 1,4-Dioxan

Ein weiterer Ansatz (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)lithium ohne freie TMTAC-Einheit darzustellen, könnte in einer Variation des Lösungsmittels bestehen, wobei Donorsolventien eine Deaggregation der Lithiumbase vor der Umsetzung mit TMTAC bzw. eine Freisetzung der lithiierten Spezies durch ebendiese bewirken sollten. Es wurde ausgehend von TMTAC in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel, anstelle des sonst verwendeten *n*-Hexans, eine Umsetzung mit *n*-Butyllithium bei –78 °C versucht (Schema 3.24).

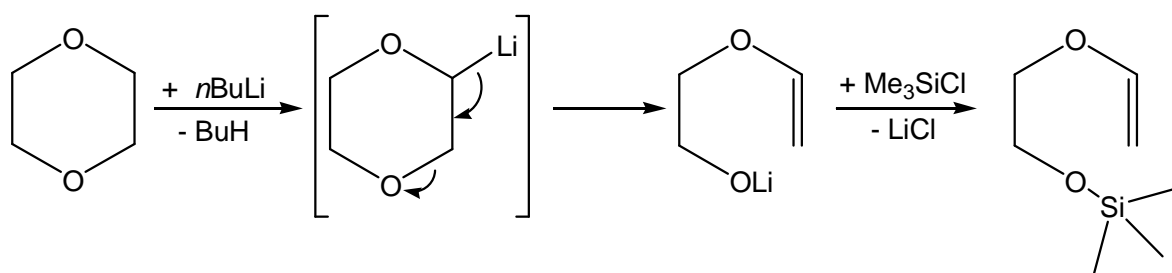


**Schema 3.24:** Umsetzung des TMTAC mit  $n\text{BuLi}$  in 1,4-Dioxan.

Der erhaltene weiße Feststoff wurde in Diethylether aufgenommen und ohne weitere Identifizierung direkt bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Nach Filtration wurde die Lösung destilliert und bei 33 mbar und einer Kopftemperatur von  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte eine farblose Flüssigkeit isoliert werden, wobei sich der Siedepunkt von dem, der gewünschten silylierten Verbindung **14** unterscheidet.

Die angefertigten NMR-Spektren zeigen, dass nicht (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)trimethylsilan **14** gebildet wurde, sondern Trimethyl[2-(vinyl-2-ethoxy)ethoxy]silan **13** (Schema 3.24).

In der Literatur findet sich eine Dioxanspaltung durch Kaliumamid beschrieben, die ebenfalls mit  $n$ -Butyllithium beobachtet wurde.<sup>[99]</sup> Somit wurde bei der vorliegenden Reaktion 1,4-Dioxan in  $\alpha$ -Position zu einem Sauerstoffatom durch  $n$ -Butyllithium deprotoniert und durch Ausbildung einer Doppelbindung gespalten. Eine nachfolgende Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid führt zu einer O-Silylierung und damit zur Bildung von Trimethyl[2-(vinyl-2-ethoxy)ethoxy]silan **13** (Schema 3.25).



**Schema 3.25:** Dioxanspaltung mit anschließender O-Silylierung.

Das Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.26) bei 0.05 ppm wird von den Methylprotonen des Trimethylsilans erzeugt. Die Triplets (3.51 und 3.57 ppm) beschreiben die Ethylenbrücke und die nachfolgenden Dubletts bei 3.89 und 4.10 ppm die

Protonen der  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Das auf Grund der Nähe zum Sauerstoff bei tiefem Feld vorliegende Quartett charakterisiert das einzelne Proton der eben genannten Doppelbindung. Das Signal bei 2.16 ppm steht für den Rest des freien 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans. Das aufgenommene  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 17.4 ppm.

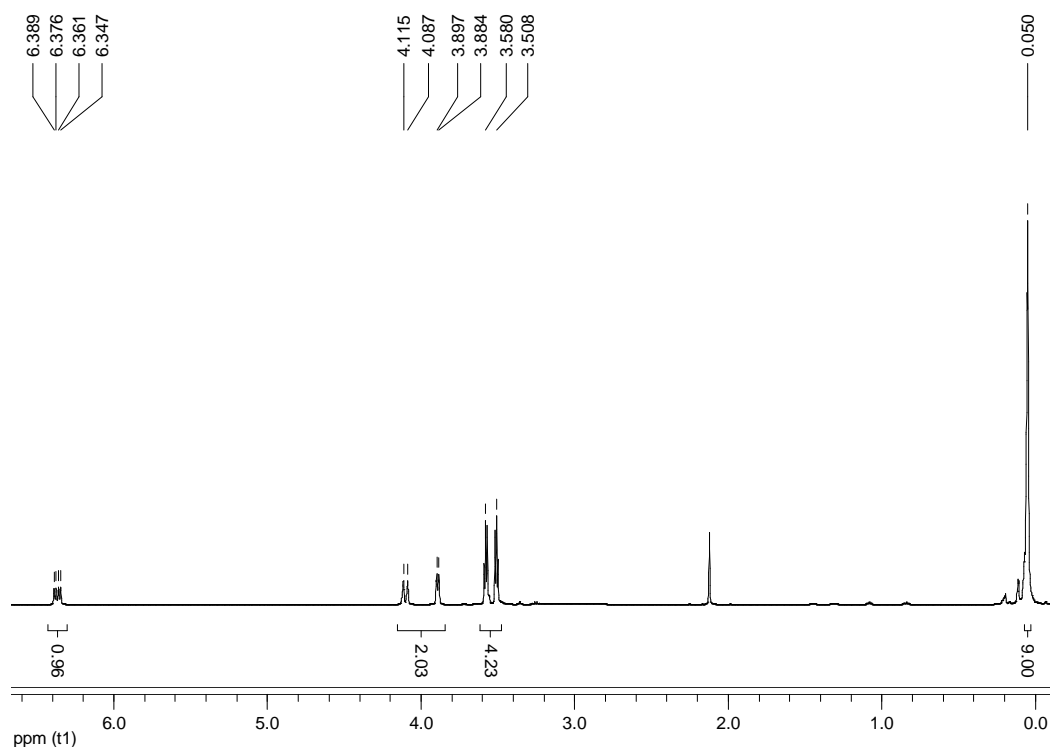


Abbildung 3.26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Trimethyl[2-(vinylloxy)ethoxy]silan **13**.

### 3.7.3.2 Lithiierung von TMTAC bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$

Die Deprotonierung mit *t*BuLi erfolgte bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ , die anschließende Filtration wurde in der Kälte bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt und der gewonnene weiße Feststoff (**1b**) im Vakuum getrocknet. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgte die weitere Umsetzung von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium mit einem Äquivalent Chlortrimethylsilan in Diethylether. Die silylierte Verbindung wurde durch NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  und durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.27) zeigt im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aus vorherigen Arbeiten bekannte (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilans (**14**) (Abb. 3.28) keine Resonanzen für die Protonen der freien TMTAC-Einheit. Die Verschiebung bei 0.15 ppm kann den Protonen der Methylgruppen am Siliciumatom zugeordnet werden. Für die Protonen der Methylgruppen an den Stickstoffatomen werden Verschiebungen von 1.84 und 2.44 ppm, für das Proton am tertiären Kohlenstoffatom von 2.74 ppm und

für die Protonen der Methylengruppen zwei Dubletts bei 2.75 und 3.48 ppm gefunden. Diese Methode ist ein Zugang zur vollständigen Lithiierung von TMTAC (**1b**).

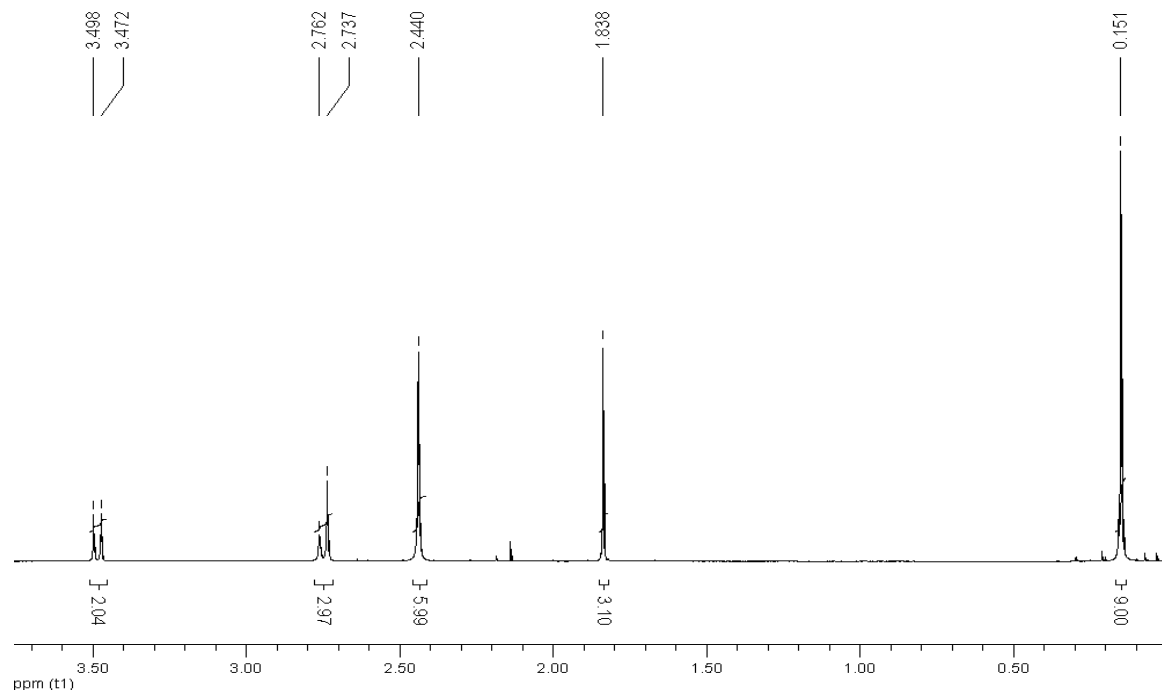
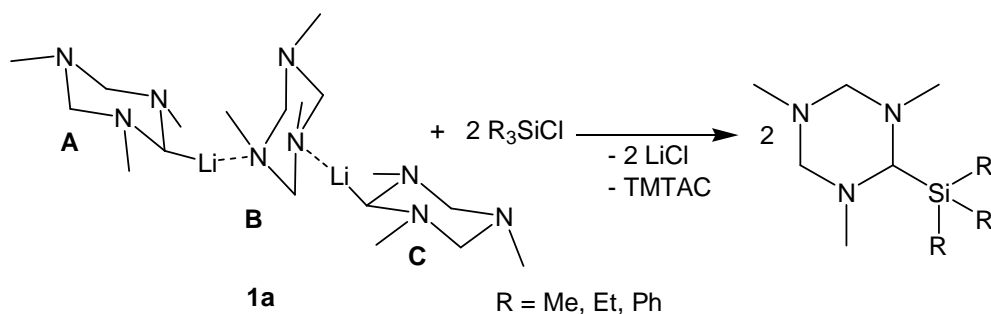


Abbildung 3.27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **14** ohne freie Einheit des TMTAC.

### 3.8 Umsetzungen von Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt (**1a**) mit Chlortrialkylsilanen

Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgten die Umsetzungen der Verbindung **1a** mit den Chlortrialkylsilanen in Diethylether oder Hexan. Das stöchiometrische Verhältnis der Verbindung **1a** zum Chlortrialkylsilan betrug hierbei 1:2 (Schema 3.26).



Schema 3.26: Umsetzung der Verbindung **1a** mit Chlortrialkylsilanen.

### 3.8.1 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**14**)

Die genaue spektroskopische Charakterisierung der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan erfolgte bereits in vorangegangenen Arbeiten, daher soll hier auf weitere Besprechungen verzichtet werden.<sup>[106]</sup> Erwähnt werden soll an dieser Stelle das Vorliegen einer freien Einheit des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans [2.12 (NCH<sub>3</sub>) und 3.04 ppm (NCH<sub>2</sub>N)] im Produkt. Erkennbar ist dies in den <sup>1</sup>H-NMR- (Abb. 3.28) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Die Verbindung **14** und das freie TMTAC konnten destillativ nicht voneinander getrennt werden, da sich ihre Siedepunkte nur um 3 – 4 °C unterscheiden. Durch die Reaktion von **1a** mit Chlortrialkylsilanen, die eine sterisch anspruchsvollere Gruppe als SiMe<sub>3</sub> tragen, könnte diese freie Einheit durch Trennung der Produkte bei der Aufarbeitung beseitigt werden (s. 3.8.2 und 3.8.3).

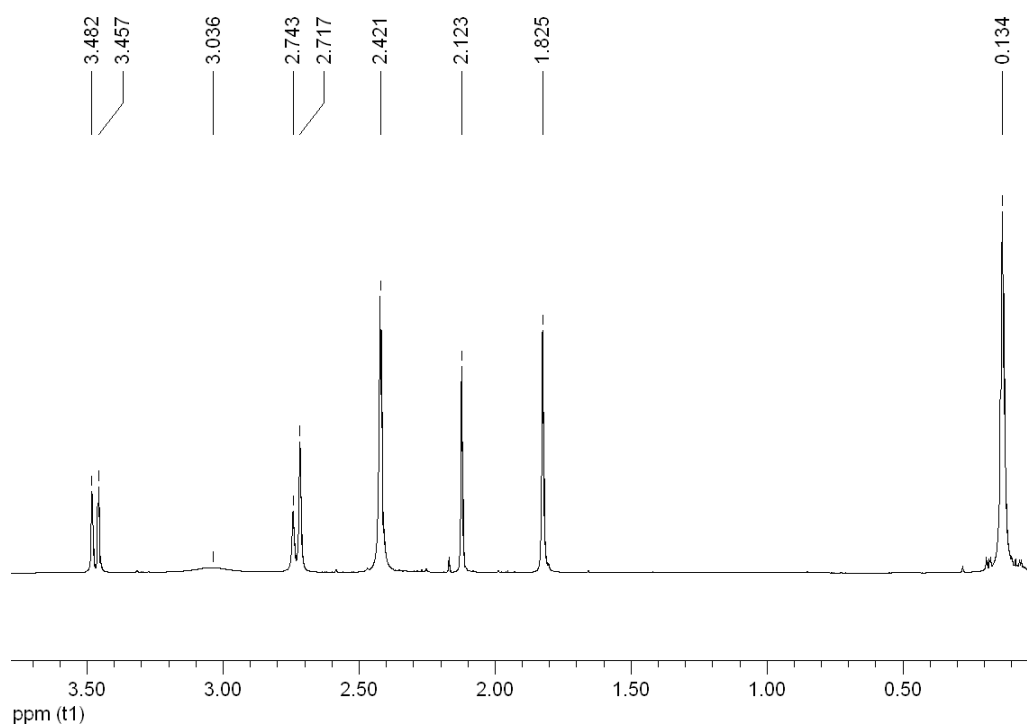


Abbildung 3.28: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **14**.

### 3.8.2 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethylsilan (**15**)

Durch Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Chlortriethylsilan, sollte der Siedepunkt des Produkts erhöht werden, um so die freie TMTAC-Einheit destillativ abtrennen zu können. Den <sup>1</sup>H-NMR- (Abbildung 3.29) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren kann entnommen werden, dass die Abtrennung des TMTAC erfolgreich war. Für die Ethylgruppen am Siliciumatom wird eine Verschiebung von 0.71 (q) und 1.04 ppm (t),

für die Protonen der Methylgruppen an den Stickstoffatomen bei 1.81 und 2.60 ppm, für das Proton am tertiären Kohlenstoffatom bei 3.03 ppm und für die Protonen der Methylengruppen zwei Dubletts bei 2.95 und 3.40 ppm gefunden. Das Produkt **15** wurde außerdem durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

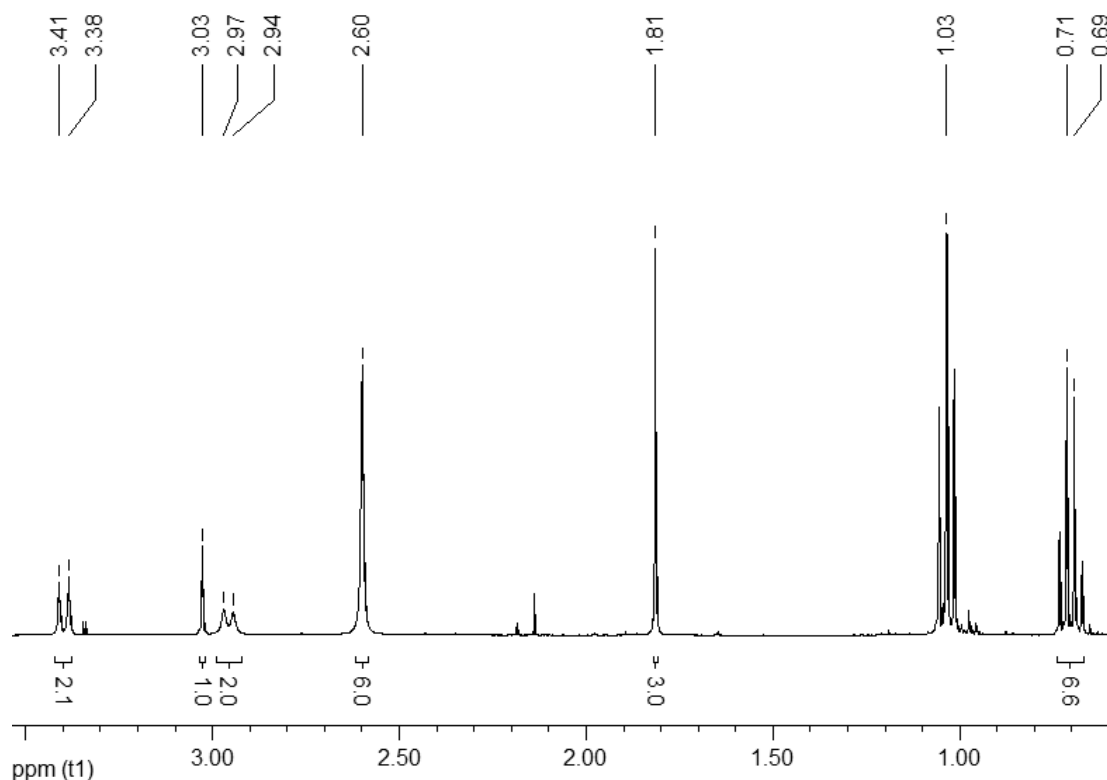


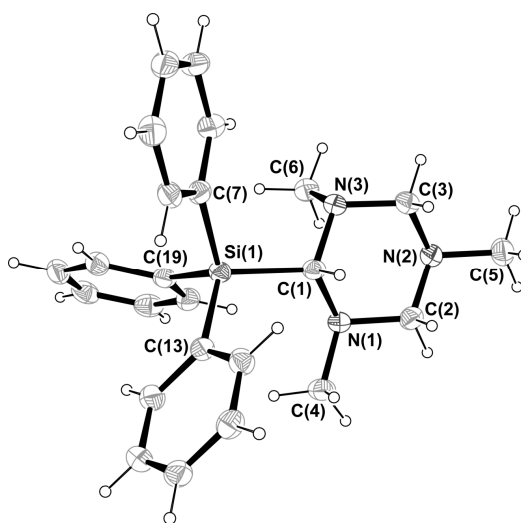
Abbildung 3.29:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **15**.

### 3.8.3 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan (**16**)

Die Umsetzung von Verbindung **1a** mit Chlortriphenylsilan wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Hexan in einem stöchiometrischen Verhältnis 1:2 durchgeführt. Aus der eingengten Reaktionslösung konnten bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle gewonnen werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung **16** konnte zusätzlich mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie und durch eine Elementaranalyse identifiziert werden. Das Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 3.89 ppm steht für das Methinproton der entstandenen Si-C-Bindung und spricht damit, ebenso wie das Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bei  $-20.66\text{ ppm}$ , für die Bildung von (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)triphenylsilan **16**. Eine freie Einheit des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan wie bei der Umsetzung mit Chlortrimethylsilan konnte nicht detektiert werden.

*Kristallstrukturanalyse:*

Die Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von Verbindung **16** ist in Abbildung 3.30 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 3.11 zusammengetragen. Der  $C_3N_3$ -Ring liegt in Sesselkonformation vor, bei dem die Silylgruppe sowie zwei von den drei Methylgruppen an den Stickstoffatomen (C(4) und C(5)) eine äquatoriale Position einnehmen. Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dies wird durch die C-Si-C-Winkel zwischen  $106.93(7)^\circ$  [C(13)-Si(1)-C(7)] und  $114.30(7)^\circ$  [C(19)-Si(1)-C(1)] belegt. Die Winkel Si(1)-C(1)-N(1) und Si(1)-C(1)-N(3) betragen  $118.15(10)$  und  $113.17(10)^\circ$ .



**Abbildung 3.30:** Molekülstruktur von Verbindung **16**. Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden gibt eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an.

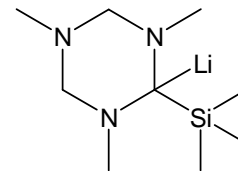
**Tabelle 3.11:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **16**.

Bindungslängen	Å
Si(1)-C(1)	1.922(2)
Si(1)-C(7)	1.886(2)
Si(1)-C(13)	1.883(2)
Si(1)-C(19)	1.878(2)
Bindungswinkel	°
C(19)-Si(1)-C(13)	109.9(1)
C(19)-Si(1)-C(7)	111.1(1)
C(13)-Si(1)-C(7)	106.9(1)
C(13)-Si(1)-C(1)	108.9(1)
C(7)-Si(1)-C(1)	107.4(1)
C(19)-Si(1)-C(1)	114.3(1)
N(3)-C(1)-Si(1)	113.2(1)
N(1)-C(1)-Si(1)	118.2(1)



### 3.9 Lithiierung von silylfunktionalisiertem TMTAC und dessen Derivate

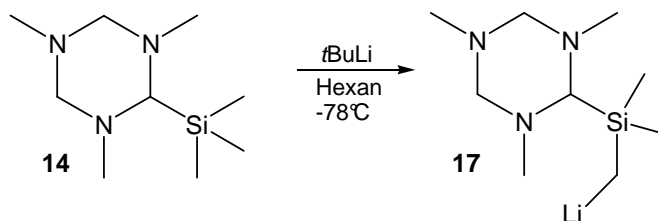
Nach der erfolgreichen Funktionalisierung des cyclischen Triaminals TMTAC, insbesondere mit Silylfunktionen, stellte sich nun die Frage, ob diese Derivate erneut lithiiert werden können, und welche Faktoren die Regioselektivität der Metallierungen steuern. Silylfunktionen begünstigen die  $\alpha$ -Metallierung, so dass erwartet wurde, dass von den drei möglichen N-CHR-N-Einheiten die silylierte deprotoniert werden würde. Dadurch könnte ein sterisch abgeschirmtes Carbanion entstehen, das als mono-anionischer Ligand fungieren könnte (Schema 3.27). Zusätzlich sind zwei harte Stickstoffdonorfunktionen in der Nachbarschaft des Carbanions, so dass mitunter ein Ligandensystem zugänglich wäre, das in den Diphosphinomethaniden seine Parallelen findet.



Schema 3.27

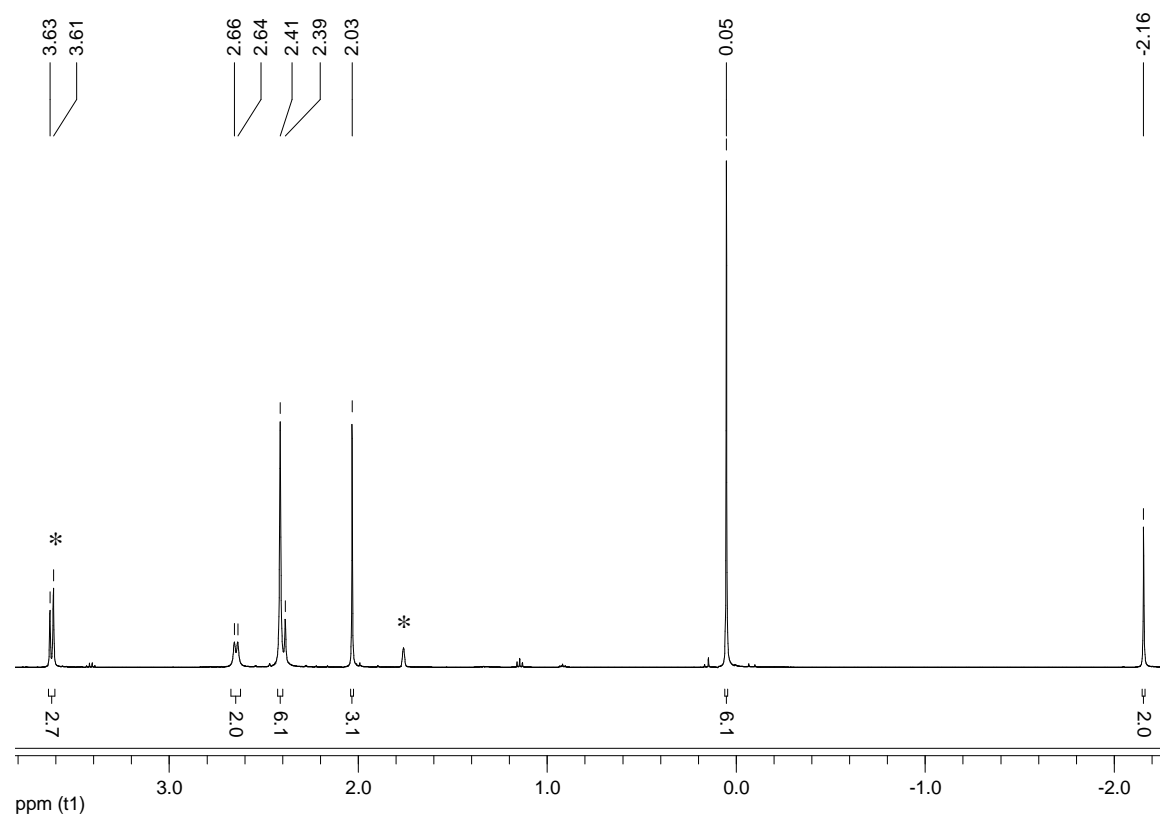
#### 3.9.1(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilylmethyl lithium (17)

Die Umsetzung von Verbindung **14** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Hexan im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 mit *t*BuLi (Schema 3.28) resultierte jedoch in einer Deprotonierung an einer silylgebundenen Methylgruppe. Solch eine Reaktivität wurde schon zuvor für andere Aminomethylsilane beobachtet.<sup>[100]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des entstandenen (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilylmethylolithiums (**17**) (Abb. 3.31) zeigt bei  $-2.16\text{ ppm}$  das Signal für die Protonen der Methylenbrücke zwischen dem Lithium- und dem Siliciumatom. Das Singulett für die Methylgruppen des Siliciumatoms liegt bei  $0.05\text{ ppm}$ , für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen werden zwei Singuletts bei  $2.03$  und  $2.41\text{ ppm}$  gefunden. Für das Proton der lithiierten Methin-Einheit wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung von  $2.39\text{ ppm}$  sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von



Schema 3.28: Lithiierung der Verbindung **14**.

80.8 ppm gefunden. Die Methylenheiten zwischen den Stickstoffatomen im Ring spalten in zwei Dubletts bei 2.65 und 3.62 ppm auf.



\*  $d_8$ -THF

**Abbildung 3.31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **17**.

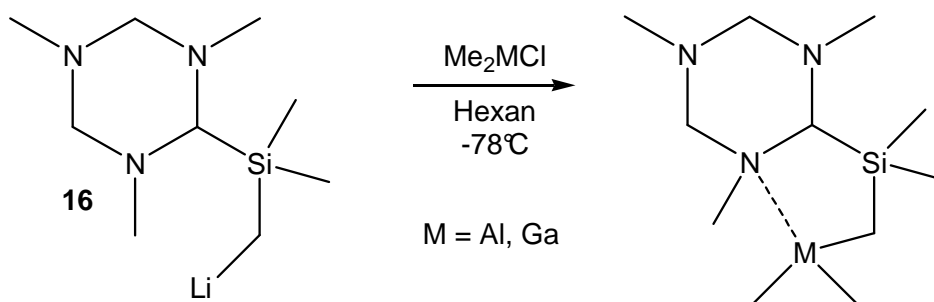
Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum in einem Lösungsmittel-Gemisch aus  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $d_8$ -THF konnte ein Signal bei 2.27 ppm detektiert werden, im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $-0.47$  ppm. Es konnten bei verschiedenen Temperaturen und Lösungsmitteln keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Verbindung **17** wurde zusätzlich durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

Im nächsten Abschnitt werden einige Transmetallierungsreaktionen dieses TMTAC-funktionalisierten  $\alpha$ -metallierten Silans vorgestellt.

### 3.9.2 Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium (18) bzw. –gallium (19)

*Synthese der Verbindungen:*

Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium (18) und Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]gallium (19) konnten durch die Reaktion von  $(\text{Me}_2\text{AlCl})_2$  bzw.  $(\text{Me}_2\text{GaCl})_2$  mit Verbindung 17 im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei  $-78^\circ\text{C}$  in Hexan dargestellt werden (Schema 3.29). Von den im Hochvakuum getrockneten Produkten wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ( $^{27}\text{Al}$ -NMR für 18) sowie Elementaranalysen angefertigt. Aus dem anderen Teil der gelösten Produkte wurden bei  $-26^\circ\text{C}$  (18) bzw.  $-78^\circ\text{C}$  (19) farblose Kristalle gewonnen, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Schema 3.29: Darstellung von Verbindungen 18 und 19.

*Struktur in Lösung:*

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 18 (und 19) zeigt ein Signal bei  $-1.28\text{ ppm}$  ( $-0.53\text{ ppm}$ ) für die Methylenbrücken zwischen dem Aluminium- (bzw. Gallium-) und dem Siliciumatom. Drei weitere Singuletts bei  $2.18$ ,  $2.28$  und  $2.41\text{ ppm}$  ( $1.69$ ,  $1.86$  und  $2.40\text{ ppm}$ ) werden für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen und ein breites Signal bei  $3.64\text{ ppm}$  ( $3.25\text{ ppm}$ ) für die Methylengruppen zwischen den Stickstoffatomen gefunden. Die Methylgruppen am Aluminiumatom (bzw. Galliumatom) erzeugen ein Signal bei  $-0.93\text{ ppm}$  ( $-0.15\text{ ppm}$ ) und ein Signal bei  $0.17\text{ ppm}$  ( $0.18\text{ ppm}$ ) wird für die beiden Methylgruppen am Siliciumatom detektiert. Das Proton der  $\text{SiCH}$ -Methin-Einheit erzeugt ein Signal bei  $2.59\text{ ppm}$  ( $2.57\text{ ppm}$ ). Diese Beobachtung ist verwunderlich, da die  $\text{SiN}_2\text{CH}$ -Einheit ein chirales Zentrum besitzt und daher zwei unterschiedliche Signale für die Methylgruppen am Siliciumatom zu erwarten sind. Eine mögliche Erklärung könnte der Wechsel der Koordination der  $\text{AlMe}_2$ -Einheit zwischen den beiden Stickstoffatomen N(1) und N(2) sein, was einer

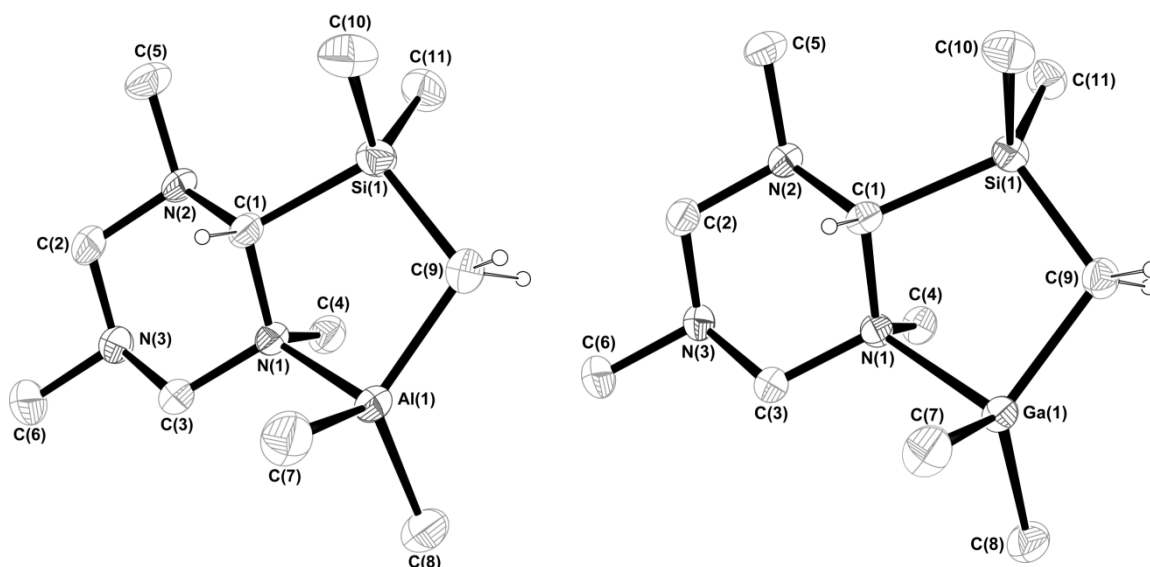
Enantiomerisierung entspricht. Während dieses Prozesses wechseln die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom ihre Position und die Methylgruppen am Aluminium- bzw. Galliumatom können durch Rotation über die M(1)-C(9) Bindung austauschen.

Die entsprechenden Signale zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum; drei für die Stickstoffgebundenen Methylgruppen bei 39.8, 40.2 und 76.8 ppm (39.5, 39.8 und 77.4 ppm), ein Signal für die Methylenheiten zwischen den Stickstoffatomen bei 79.3 ppm (79.6 ppm), für die Methylenheit zwischen den Metallatomen ein Signal bei -10.6 ppm (-7.7 ppm) und für die SiCH-Methin-Einheit bei 31.6 ppm (38.2 ppm). Die Methylgruppen an den Metallatomen erzeugen jeweils ein Signal:  $\text{AlMe}_2$  bei -2.9 ppm ( $\text{GaMe}_2$  bei -6.4 ppm),  $\text{SiMe}_2$  bei 1.0 ppm (1.4 ppm).

Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von **18** weist eine Verschiebung von 185 ppm mit einer Halbwertsbreite von 4000 Hz auf, was typisch für die Tetrakoordination von Aluminiumatomen in einer Organoaluminiumverbindung mit einem Stickstoffdonor als Substituenten ist. So besitzt z. B. das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin-bis-(trimethylaluminium) eine Verschiebung von 186 ppm.<sup>[101]</sup>

#### *Kristallstrukturanalysen:*

Die Verbindungen **18** und **19** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit jeweils vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **18** und **19** im Festkörper sind in Abbildung 3.32 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabellen 3.12 entnommen werden. Der Si(1)-C(1)-C(9)-M(1)-N(1)-Fünfring (M = Al, Ga), der über eine M-N Akzeptor-Donor-Bindung gebildet wird, liegt in „envelope“-Konformation vor mit einem Torsionswinkel von 134.0 für **18** und 134.1° für **19**. Das Metallatom (M = Al, Ga) ist tetraedrisch verzerrt von C(7), C(8), C(9) und N(1) umgeben. Die Winkel des Pseudo-Tetraeders nehmen einen großen Bereich ein: mit dem kleinsten Winkel von 93.5(1)° in **18** [C(9)-Al(1)-N(1)] und 91.5(1)° in **19** [C(9)-Ga(1)-N(1)] und dem größten Winkel von 120.5(1)° in **18** [C(8)-Al(1)-C(9)] und von 121.3(1)° in **19** [C(8)-Ga(1)-C(9)].



**Abbildung 3.32:** Molekülstrukturen der Verbindungen **18** und **19** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome bis auf die am C(1) und C(9) sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Vergleicht man den C(9)-M(1)-N(1)-Winkel mit entsprechenden Werten von Trialkylelement-Amin-Addukten aus der Literatur, so fällt auf, dass dieser Winkel immer deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel ist.<sup>[102,103]</sup> Bei dieser Struktur fällt allerdings der C-M-N-Winkel um fast 10° kleiner aus, als bei den vergleichbaren, literaturbekannten Fünfringen.

**Tabelle 3.12:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel für Verbindungen **18** und **19**.

Bindungslängen	Å (M = Al)	Å (M = Ga)	Bindungswinkel	° (M = Al)	° (M = Ga)
Si(1)-C(9)	1.859(3)	1.854(2)	C(9)-Si(1)-C(1)	102.0(2)	102.8(1)
Si(1)-C(10)	1.865(3)	1.868(1)	C(10)-Si(1)-C(1)	107.1(2)	107.0(1)
Si(1)-C(11)	1.875(3)	1.875(2)	C(11)-Si(1)-C(1)	111.0(2)	111.5(1)
Si(1)-C(1)	1.940(3)	1.933(1)	C(8)-M(1)-C(7)	113.8(2)	115.4(1)
M(1)-C(8)	1.971(3)	1.979(2)	C(8)-M(1)-C(9)	120.5(1)	121.3(1)
M(1)-C(7)	1.976(3)	1.981(2)	C(7)-M(1)-C(9)	113.8(2)	115.1(1)
M(1)-C(9)	1.989(3)	2.004(2)	C(8)-M(1)-N(1)	103.9(2)	101.7(1)
M(1)-N(1)	2.053(2)	2.149(2)	C(7)-M(1)-N(1)	107.8(1)	106.0(1)
Bindungswinkel	° (M = Al)	° (M = Ga)	C(9)-M(1)-N(1)	93.5(1)	91.5(1)
C(9)-Si(1)-C(10)	111.1(2)	110.7(1)	C(1)-N(1)-M(1)	105.7(2)	104.7(1)
C(9)-Si(1)-C(11)	114.6(2)	114.0(1)	N(1)-C(1)-Si(1)	108.6(2)	109.2(1)
C(10)-Si(1)-C(11)	110.5(1)	110.4(1)	Si(1)-C(9)-M(1)	107.3(2)	108.2(1)

Bemerkenswert sind außerdem die großen Differenzen der C-M-C-Winkel, wobei der C(8)-Al(1)-C(9)-Winkel [C(8)-Ga(1)-C(9)-Winkel] zwischen der Methylenbrücke und der axialen exocyclischen Methylgruppen mit  $120.5(1)^\circ$  [ $121.3(1)^\circ$ ] am größten ist. Der von dem Galliumatom und den beiden exocyclischen Methylgruppen gebildete C(8)-Ga(1)-C(7)-Winkel ist mit  $115.4(1)^\circ$  ähnlich groß, wie der Winkel zwischen der Methylengruppe und der äquatorialen Methylgruppe [C(7)-Ga(1)-C(9)] mit  $115.1(1)^\circ$ . Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, was die C-Si-C-Winkel zwischen  $102.0(1)^\circ$  für **18** [ $102.8(1)^\circ$  für **19**] [C(9)-Si(1)-C(1)] und  $114.6(2)^\circ$  für **18** [ $114.0(1)^\circ$  für **19**] [C(9)-Si(1)-C(11)] belegen. Durch die Ausbildung der dativen M-N-Bindung verändern sich die Si(1)-C(1)-N(1)- und Si(1)-C(1)-N(2)-Winkel mit  $108.6(2)$  und  $119.9(2)^\circ$  für **18** [ $109.2(1)$  und  $119.7(2)^\circ$  für **19**] im Vergleich zu der vorherigen SiMe<sub>3</sub>-TMTAC Verbindung **14** mit  $111.3(1)$  und  $116.4(1)^\circ$ .<sup>[106]</sup>

Die dative Al-N-Bindungslänge ist mit  $2.053(2)$  Å deutlich kürzer als die im verwandten Me<sub>3</sub>N·AlMe<sub>3</sub>-Addukt mit  $2.099(10)$  Å.<sup>[104]</sup> Die Ga-N-Bindungslänge ist mit  $2.149(2)$  Å im Vergleich zum gasförmigen Me<sub>3</sub>N·GaMe<sub>3</sub>-Addukt [ $2.09(5)$  Å]<sup>[105]</sup> deutlich länger.

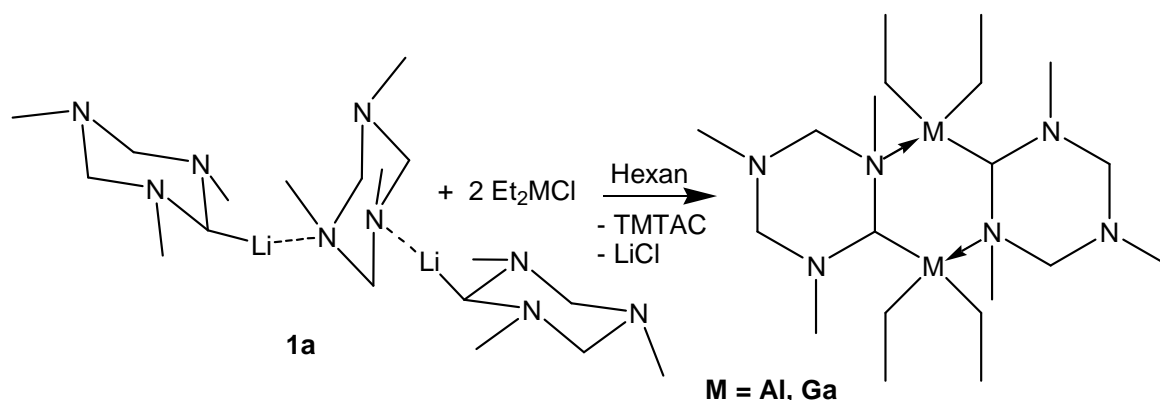
Nach der erfolgreichen Silylierung der lithiierten TMTAC-Spezies und die Derivatisierung mit Alkylerdmetall-Verbindungen, war die direkte Transformation des lithiierten TMTAC in andere Organometall-Verbindungen ein weiteres Ziel. Dabei werden neuartige Verbindungen mit R<sub>2</sub>N-CH(M)-NR<sub>2</sub>-Einheiten (M = Metall) erhalten, wodurch die Selektivität bei Umsetzungen mit geeigneten Elektrophilen weiter modifiziert und gesteuert werden kann. In Frage kommen insbesondere die Synthese von Aluminium- und Gallium-Derivaten, um leichter lösliche Verbindungen zu erhalten, die auch bei tiefen Temperaturen in homogener Lösung umgesetzt werden können.

### **3.10 (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)diethylaluminium (20) und -gallium (21)**

#### *Synthese der Verbindungen:*

Die Verbindungen (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)diethylaluminium (**20**) und (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)diethylgallium (**21**) werden durch die Reaktion von Diethylaluminiumchlorid bzw. Diethylgalliumchlorid mit Verbindung **1a** in

Hexan bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem stöchiometrischem Verhältnis von 1:2 (**1a** besteht aus zwei deprotonierten TMTAC-Einheiten und aus einer freien Einheit der Base TMTAC) dargestellt (Schema 3.30). Von den Verbindungen **20** und **21** konnten bei Kühlung von Hexan-Lösungen bis zu  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  farblose Kristalle gewonnen werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In vorherigen Arbeiten wurde das entsprechende Dimethylaluminium-Analogon synthetisiert.<sup>[106]</sup> Versuche Verbindung **1a** mit Dimethylgalliumchlorid umzusetzen, lieferten bislang Produkte, von denen keine geeigneten Kristalle gezüchtet und keine eindeutigen NMR-Spektren erhalten werden konnten.

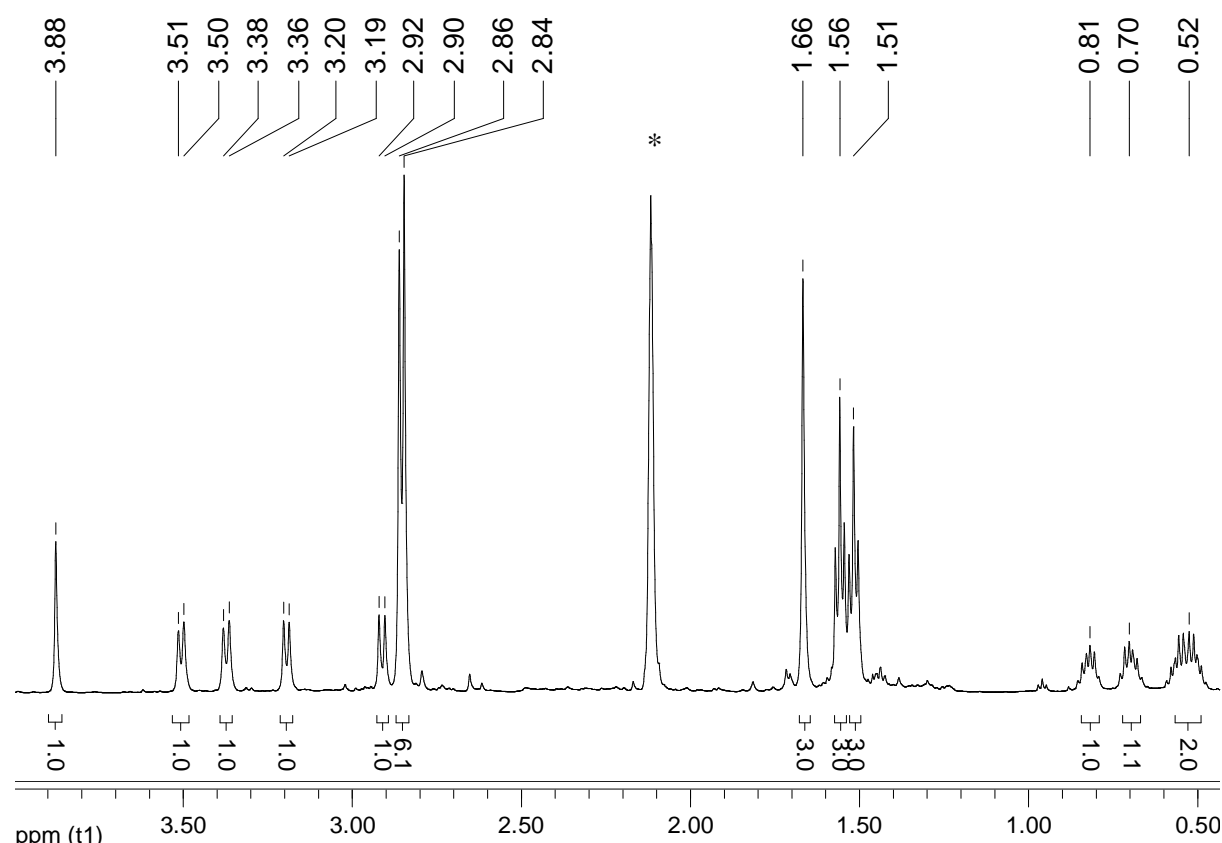


Schema 3.30: Darstellung von Verbindungen **20** und **21**.

#### Struktur in Lösung:

Die Verbindungen **20** und **21** wurden durch NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ( $^{27}\text{Al}$  für **20**) und durch Elementaranalysen charakterisiert. Tief-Temperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (203 K – 298 K) wurden von **21** aufgenommen, um die verschiedenen Möglichkeiten der Aggregation in Lösung zu untersuchen. Hierbei konnten keine signifikanten Unterschiede der chemischen Verschiebungen und der Kopplungen im Vergleich zu dem aufgenommenen Spektrum bei Raumtemperatur beobachtet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 243 K (Abbildung 3.33) zeigt für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen drei verschiedene Singulets, eins für die äquatorialen (1.66 ppm) und zwei für die axialen Gruppen (2.85 und 2.86 ppm). Vier Dubletts werden für die vier Protonen der beiden Methyleinheiten zwischen den Stickstoffatomen (2.91, 3.20, 3.37 und 3.50 ppm) beobachtet. Die Ethylgruppen, die an das Galliumatom gebunden sind, zeigen zwei Triplets für die Methylgruppen (1.51 und 1.56 ppm) und vier Multipletts für die Methyleinheiten (0.49 – 0.71 ppm). Ein Singulett bei 3.88 ppm wird für die  $\text{GaCH}_3$ -

Methin-Einheit gefunden.



\* Toluol- $d_8$

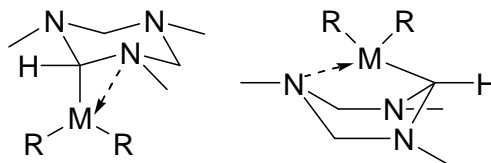
**Abbildung 3.33:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 243 K des (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)diethylgallium-Dimers **21**.

Der entsprechende Signalsatz wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet, welches ebenfalls drei Signale für die Methylgruppen der N-Atome (38.1, 41.4 und 43.4 ppm), zwei Signale für die Methylengruppen (77.5 und 78.2 ppm) und ein Signal für die Methin-Einheit (75.5 ppm) zeigt. Die Signale für die Methylenbrücken der Ethylgruppen am Galliumatom liegen bei 0.02/5.9 und für die Methyleinheit bei 9.7/10.2 ppm. Die NMR-Spektren für Verbindung **20** zeigen ähnliche Signalsätze und Kopplungen wie die der Verbindung **21**.

Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum von **20** weist eine typische chemische Verschiebung (150 ppm) für ein vierfach-koordiniertes Aluminiumatom auf. Eine Vierfachkoordination am Aluminiumatom kann in diesem Fall durch Bildung eines Dimers über intermolekulare dative Al-M-Bindung erreicht werden, wobei ein  $\text{M}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Sechsring entsteht (Schema 3.30). Alternativen dazu sind die intramolekulare Koordination von Stickstoffatomen des



TMTAC-Rings, die zu Drei- bzw. Fünfringen führt (Schema 3.31). Aufgrund der Ringspannung ist die Bildung eines Dreirings relativ unwahrscheinlich.

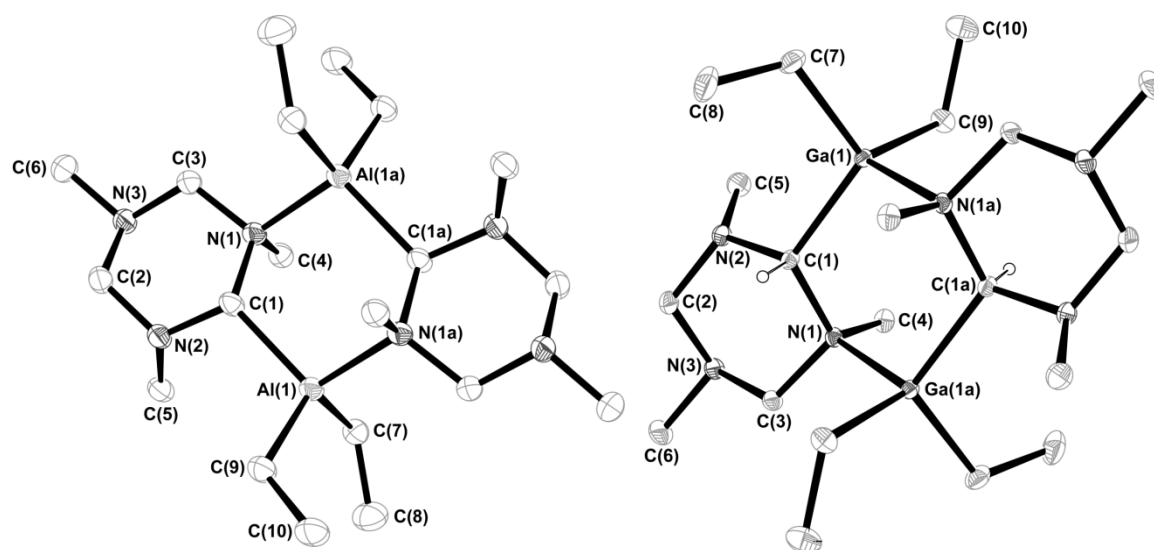


**Schema 3.31:** Möglichkeiten der intramolekularen Koordination, die zur Bildung von Drei- oder Fünfringen führt.

Die zweite Möglichkeit der intramolekularen Aggregation zu einem Fünfring kann ausgeschlossen werden, da dies aus Symmetriegründen zu einer geringeren Anzahl von Signalen in den NMR-Spektren als gefunden führen würde: Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **20** und **21** zeigen drei Singulets für die Stickstoff-gebundenen Methylgruppen und für die Methylenheiten vier Dubletts. Daher sind in Schema 3.30 gezeigten Strukturen für **20** und **21** die einzigen, die den experimentellen Befunden entsprechen.

#### Kristallstrukturanalyse:

Die Verbindungen **20** ( $\text{M} = \text{Al}$ ) und **21** ( $\text{M} = \text{Ga}$ ) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils zwei Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Die Veränderung des Substituenten am Akzeptoratom von einer Methylgruppe (aus vorherigen Arbeiten bekannt) zu den etwas sterisch anspruchsvolleren Ethylgruppen führt nahe zu denselben strukturellen Charakteristika. Zwei monomere Einheiten dimerisieren über intermolekulare M-N-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu einem  $\text{M}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Sechsring, wobei die Tetrakoordination am Metallatom erreicht wird. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte des  $\text{M}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Rings, der in der Sesselkonformation vorliegt. Die Molekülstrukturen von Verbindungen **20** und **21** sind in Abbildung 3.34 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 3.13 entnommen werden. Die Bildung von Sechsringen mit M-C-N-Einheiten wurde bereits beschrieben für z. B.  $(\text{Me}_2\text{MCH}_2\text{NMe}_2)_2$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ <sup>[109]</sup> und  $(\text{Me}_2\text{MCH}_2\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ .<sup>[107]</sup>



**Abbildung 3.34:** Molekülstruktur von Verbindung **20** und **21**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome bis auf die an C(1) gebundenen (in Verbindung **21**) nicht abgebildet.

Die M(1)-C(1)-N(1) Winkel sind mit  $117.0(1)^\circ$  für **20** und  $119.1(2)^\circ$  für **21** merklich größer als der Tetraederwinkel und somit können signifikante Wechselwirkungen zwischen dem Akzeptoratom M(1) und dem Donoratom N(1) im selben Monomer ausgeschlossen werden. In **20** ist dieser Winkel  $4^\circ$  kleiner als der vergleichbare Winkel in  $(\text{Me}_2\text{Al-CH}_2\text{NMe}_2)_2$  [ $121.0(1)^\circ$ ].<sup>[109]</sup> Die Winkelsummen der C-M-C Winkel um die Metallatome sind größer als erwartet für tetraedrische Geometrien mit  $337.8^\circ$  für **20** und  $342.7^\circ$  für **21**. Auffallend sind die Differenzen der C-M-C-Winkel, wobei der C(9)-M(1)-C(1) Winkel der größte ist [ $119.8(1)^\circ$  für **20** und  $117.9(1)^\circ$  für **21**]. Der C(7)-M(1)-C(9), der von dem Metallatom und den beiden exocyclischen Kohlenstoffatomen gebildet wird, liegt mit  $114.4(1)^\circ$  für **20** und  $113.1(1)^\circ$  für **21** von der Größe her in der Mitte. Am kleinsten ist der C(7)-M(1)-C(1) Winkel zwischen der Ethylgruppe und der äquatorialen Methylgruppe mit  $105.5(1)^\circ$  (**20**) und  $109.8(1)^\circ$  (**21**). Die Länge der dativen Al(1)-N(1a)-Bindung im Ring ist mit  $2.023(2) \text{ \AA}$  kürzer als die im festen  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlH}_3$  [ $2.063(7) \text{ \AA}$ ]<sup>[108]</sup> oder in  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{AlMe}_3$  [ $2.099(10) \text{ \AA}$ ],<sup>[104]</sup> aber länger verglichen zu  $(\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{NMe}_2)_2$  [ $2.010(1) \text{ \AA}$ ].<sup>[109]</sup>

Die Ga(1)-N(1a) Bindung beträgt  $2.120(1) \text{ \AA}$  und ist somit länger als die Ga-N-Bindung in  $(\text{Me}_2\text{GaCH}_2\text{NMe}_2)_2$  [ $2.093(2) \text{ \AA}$ ] und im festen  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{GaH}_3$ -Addukts [ $2.081 \text{ \AA}$ ].<sup>[110]</sup>

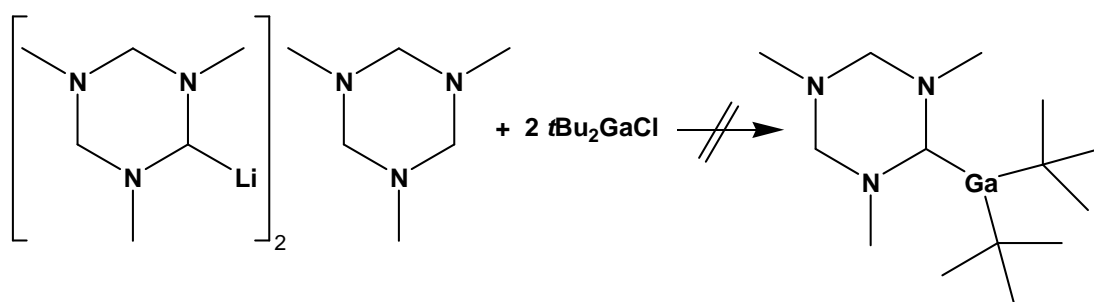
**Tabelle 3.13:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **20** und **21**.

<b>Bindungslängen</b>	<b>Å (M = Al)</b>	<b>Å (M = Ga)</b>
M(1)-C(7)	1.994(2)	1.998(2)
M(1)-C(9)	1.997(2)	2.009(1)
M(1)-N(1a) <sup>a</sup>	2.023(2)	2.120(1)
M(1)-C(1)	2.042(2)	2.044(1)
N(1)-C(4)	1.494(2)	1.491(1)
N(1)-C(3)	1.491(2)	1.487(2)
N(1)-C(1)	1.550(2)	1.529(1)
<b>Bindungswinkel</b>	<b>Å (M = Al)</b>	<b>° (M = Ga)</b>
C(7)-M(1)-C(9)	114.4(1)	113.1(1)
C(7)-M(1)-N(1a) <sup>a</sup>	108.4(1)	105.6(1)
C(9)-M(1)-N(1a) <sup>a</sup>	107.0(1)	104.8(1)
C(7)-M(1)-C(1)	105.5(1)	109.8(1)
C(9)-M(1)-C(1)	117.9(1)	119.8(1)
N(1a)-M(1)-C(1) <sup>a</sup>	102.8(1)	102.1(1)
M(1)-C(1)-N(2)	110.9(1)	111.2(1)
M(1)-C(1)-N(1)	119.1(2)	117.0(1)
M(1a)-N(1)-C(1) <sup>a</sup>	108.2(1)	108.2(1)

<sup>a</sup> Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrieoperation:  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

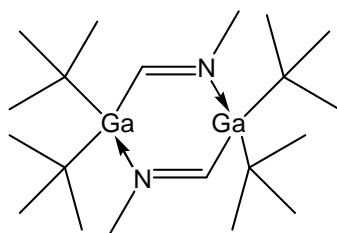
### 3.11 Versuchte Darstellung des (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohex-2-yl)di-*tert*.-butylgallium

Die Durchführung erfolgte analog zu den oben beschriebenen Reaktionen mit  $\text{Et}_2\text{MCl}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) (Schema 3.32). Die Frage nach der Art der Aggregation sollte beantwortet werden, ob trotz der sterisch anspruchsvolleren *tert*.-Butylgruppe die Bildung eines intermolekularen Dimers bevorzugt wird, um eine Tetrakoordination am Metallatom zu erreichen.



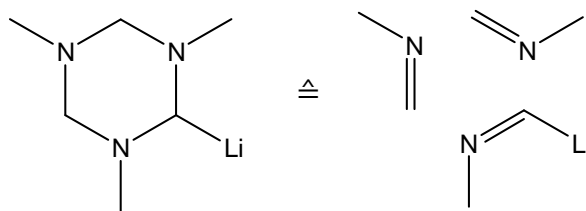
**Schema 3.32:** Versuchte Darstellung der zu **20** und **21** analogen  $t\text{Bu}_2\text{Ga}$ -Verbindung.

Das isolierte Produkt **22** erwies sich jedoch nicht als die gewünschte Verbindung, was mittels Kernresonanzspektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ , einer Elementaranalyse sowie durch eine Kristallstrukturanalyse belegt wurde. Es handelt sich um ein Zersetzungsprodukt, wobei in diesem Fall keine Hinweise auf den Reaktionsverlauf gewonnen werden konnten. Die Sterik kann nicht der Grund für die Zersetzung des



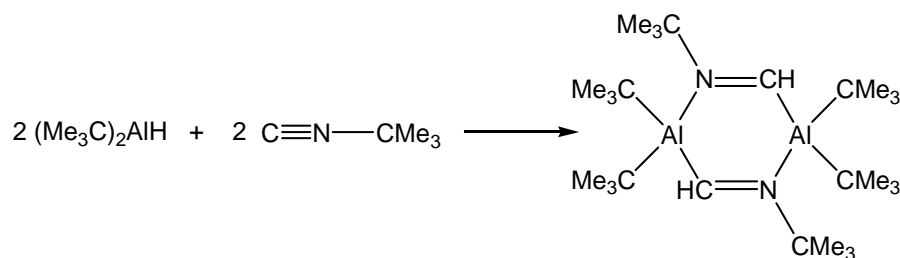
**Schema 3.33:** Das Produkt **22**.

Heterocycus sein, da (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan (**16**) eine stabile Verbindung darstellt. DFT-Berechnungen (BP86/SV(P)) bestätigen diese Vermutung. An dieser Stelle soll der Zusammenhang der Ringöffnung des lithiierten TMTAC und die daraus resultierenden Methyl-methylenamine aufgezeigt werden (Schema 3. 34). Es konnte nicht gezeigt werden, ob die Ringöffnung während des Schritts der Lithiierung oder erst bei der Transmetallierung mit  $t\text{Bu}_2\text{GaCl}$  stattfindet.



Schema 3.34

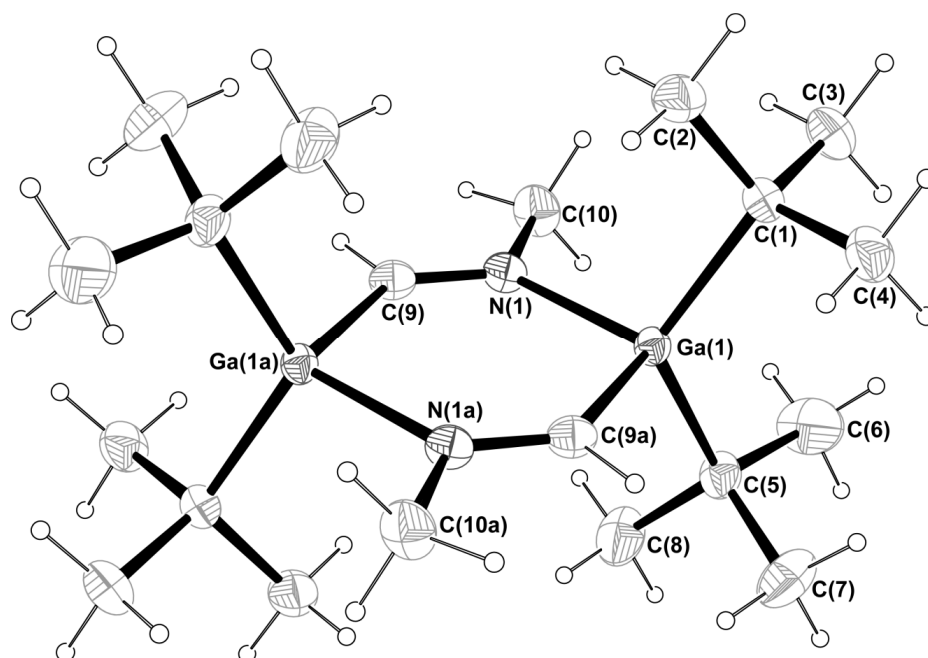
Die Arbeitsgruppe um W. UHL synthetisierte durch die Umsetzung von Di-(*tert.*-butyl)aluminiumhydrid und *tert.*-Butylisocyanid die analoge Aluminium-Verbindung mit einer *tert.*-Butylgruppe am Stickstoffatom anstelle einer Methylgruppe (Schema 3.35).<sup>[111]</sup>

Schema 3.35: Reaktion von Di-(*tert.*-butyl)aluminiumhydrid mit *tert.*-Butylisocyanid.

Die Resonanz des N=C-H Protons wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 9.04 ppm gefunden, bei der analogen Aluminium-Verbindung liegt diese bei 9.76 ppm. Für die Butylgruppen wird ein Singulett bei 1.21 und für die Methylgruppe am Stickstoffatom bei 2.81 ppm gefunden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 22.1 ppm für das Carbanion der Butylgruppen, ein Signal bei 32.3 ppm für die Methylgruppen der Butylgruppe und ein Signal bei 54.7 ppm für die Methylgruppe am Stickstoffatom. Für das Kohlenstoffatom der N=C-Doppelbindung wird eine Verschiebung von 224.1 ppm gefunden.

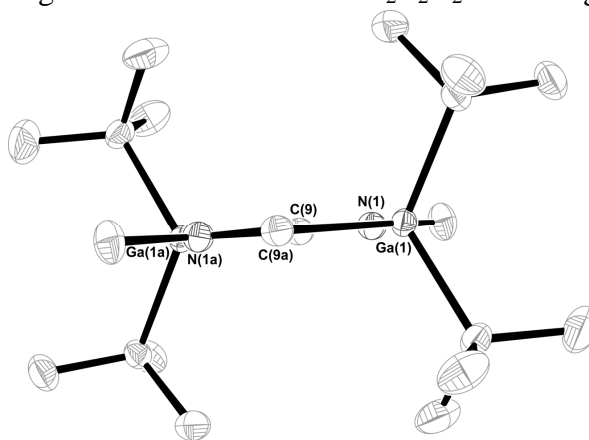
#### Kristallstrukturanalyse:

Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 3.35 dargestellt. Einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 3.14, wobei auf Grund der Symmetrie für beide Molekülhälften die Daten äquivalent sind.



**Abbildung 3.35:** Molekülstruktur von Verbindung **22** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Die Dimerisierung resultiert aus intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem  $\beta$ -Stickstoffatom und dem koordinativ ungesättigten Galliumatom. Der  $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Sechsring liegt beinahe planar vor (Abb. 3.36), der Abstand der Atome zu dieser Ebene beträgt maximal  $0.11 \text{ \AA}$ . Der  $\text{Ga}(1)\text{-N}(1)$  Abstand stimmt mit  $2.034(1) \text{ \AA}$  mit einer Donor-Wechselwirkung zwischen einem Imino-Stickstoff- und einem Galliumatom überein. Die Ga-C Bindungen der terminalen *tert.*-Butylgruppen und der endocyclischen Kohlenstoffatome liegen in einem engen Bereich von  $2.017(1)$  bis  $2.030(2) \text{ \AA}$ . Die C=N Doppelbindung ist  $1.271(2) \text{ \AA}$  lang, was mit den aus der Literatur bekannten Standardwerten von C=N Doppelbindungen gut übereinstimmt.<sup>[112]</sup> Das Galliumatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben von C(1), C(5), C(9a) und N(1) mit Winkeln zwischen  $103.2(1)$  und  $121.6(1)^\circ$ .



**Abbildung 3.36**

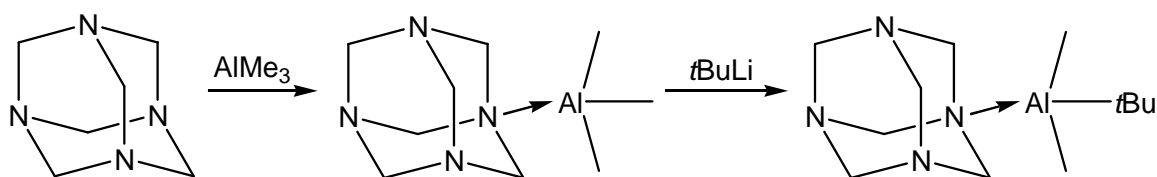
**Tabelle 3.14:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **22**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Ga(1)-C(9a)	2.030(2)	C(5)-Ga(1)-C(9a)	108.14(6)
Ga(1)-N(1)	2.034(1)	C(1)-Ga(1)-N(1)	107.75(5)
N(1)-C(9)	1.271(2)	C(5)-Ga(1)-N(1)	107.8(1)
Ga(1)-C(1)	2.017(1)	C(9a)-Ga(1)-N(1)	103.2(1)
Ga(1)-C(5)	2.019(2)	C(9)-N(1)-C(10)	119.7(2)
N(1)-C(10)	1.472(2)	C(9)-N(1)-Ga(1)	125.3(1)
<b>Bindungswinkel</b>	°	C(10)-N(1)-Ga(1)	115.0(1)
C(1)-Ga(1)-C(5)	121.6(1)	N(1)-C(9)-Ga(1a)	131.5(1)
C(1)-Ga(1)-C(9a)	106.9(1)		

Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrieoperation: **a**: -x+1,-y+1,-z+1.

### 3.12 Versuchte Lithiierung von Urotropin

Ein interessantes Ziel stellt auch die Lithiierung von Urotropin (Hexamethylenetetramin) dar. Die direkte Deprotonierung mit Lithiumalkylen war in verschiedensten Reaktionsführungen bisher erfolglos, da Urotropin in BuLi-kompatiblen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Um das Problem der schlechten Löslichkeit zu umgehen, wurden in Alkanen lösliche Addukte z. B. mit AlMe<sub>3</sub> oder ähnlichen Metallalkylen von Al und Ga hergestellt wie sie auch in der Literatur beschrieben sind.<sup>[113]</sup> Diese Addukte sollen mit *n*- oder *t*BuLi umgesetzt werden, um heterobimetallische Verbindungen zu erhalten. Die zweite Organometallfunktion von lithiierten Metallalkyladdukten des Urotropins und ähnlichen Systemen kann Anlass zu weiterer Reaktivität geben, so dass auf diese Weise die Entwicklung interessanter difunktioneller Reagenzien möglich wäre. Die Umsetzung von Urotropin mit einem Äquivalent Trimethylaluminium erfolgte bei –40 °C in Hexan. Das entstehende AlMe<sub>3</sub>·Urotropin-Addukt wurde in einem weiteren Reaktionsschritt mit *t*BuLi in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zur Reaktion gebracht (Schema 3.36).

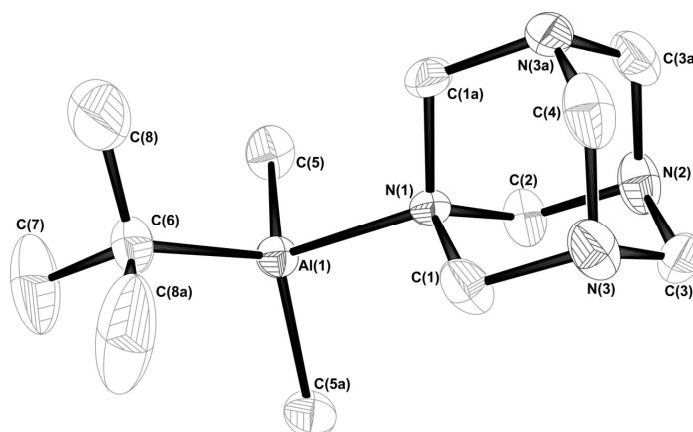
**Schema 3.36:** Adduktbildung des Urotropin mit AlMe<sub>3</sub> und versuchte anschließende Lithiierung.

Das Produkt wurde durch NMR-Spektroskopie der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{27}\text{Al}$  sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen, die bei 4 °C gewachsen sind, charakterisiert. Anstelle einer Lithiierung wird aufgrund der schwachen Al-CH<sub>3</sub>-Bindung eine *tert.*-Butylgruppe von dem Lithium- auf das Aluminiumatom übertragen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei –0.65 ppm für die Methylgruppen am Aluminiumatom, ein Singulett bei 1.15 ppm für die *tert.*-Butylgruppe am Aluminiumatom und zwei Singuletts für die Methylengruppen zwischen den Stickstoffatomen bei 3.80 und 4.37 ppm. Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei 181 ppm gefunden, eine typische Verschiebung für ein tetrakoordiniertes Aluminiumatom. Aufgrund dieser Ergebnisse scheint eine Lithiierung des Urotropins über den Weg eines aktivierten Trialkylmetall-Addukts nicht möglich.

#### Kristallstrukturanalyse:

Die Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Koordinationsgeometrie der Aluminiumatome ist verzerrt tetraedrisch mit N–Al–C Winkeln von 102.3(1) [C(5)–Al(1)–N(1)] bis 110.6(1)° [C(6)–Al(1)–N(1)] und den C–Al–C Winkeln von 112.4(1) [C(5)–Al(1)–C(6)] bis 115.8(1)° [C(5)–Al(1)–C(5a)]. Die dative Al(1)–N(1) Bindungslänge



**Abbildung 3.37:** Molekülstruktur von Verbindung **23** im Festkörper. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

beträgt 2.047(2) Å und ähnelt somit Verbindung **18** mit 2.053(2) und Verbindung **20** mit 2.023(2) Å.

**Tabelle 3.15:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **23**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Al(1)–N(1)	2.047(2)	C(5)–Al(1)–N(1)	102.3(1)
Al(1)–C(5)	1.988(2)	C(6)–Al(1)–N(1)	110.6(1)
Al(1)–C(6)	2.008(2)	C(5)–Al(1)–C(5a)	115.8(1)
N(1)–C(1)	1.498(1)	C(5)–Al(1)–C(6)	112.4(1)

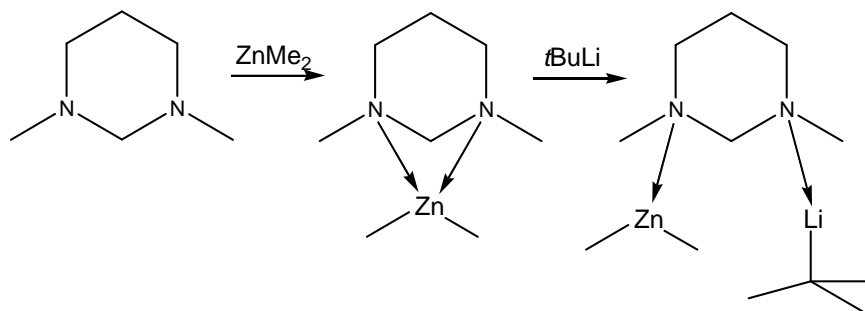


N(1)-C(2)	1.505(2)	C(7)-C(6)-Al(1)	103.6(2)
C(1)-N(3)	1.461(2)	C(8)-C(6)-Al(1)	115.3(1)
C(3)-N(2)	1.456(2)	C(1)-N(1)-Al(1)	112.2(1)
C(3)-N(3)	1.465(2)	C(2)-N(1)-Al(1)	111.4(1)
N(3)-C(4)	1.456(2)	N(2)-C(2)-N(1)	112.3(1)
C(2)-N(2)	1.450(2)	C(1)-N(1)-C(2)	106.8(1)

Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrieeoperation: **a: x,-y+1/2,z.**

### 3.13 Versuchte Deprotonierung des 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan·ZnMe<sub>2</sub>-Addukts mit *t*BuLi

Bei der Umsetzung von 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan mit Dimethylzink bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  entsteht das 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan·ZnMe<sub>2</sub>-Addukt als weißer Feststoff (Schema 3.36). Bei anschließender *t*BuLi-Zugabe bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt über Nacht ein farbloser Feststoff aus. Im klaren Filtrat wurden bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die NMR-Analysen des Feststoffes zeigten, dass es sich nicht um das erwartete deprotonierte Derivat, sondern um ein Addukt des N-Heterocyclus mit ZnMe<sub>2</sub> und *t*BuLi handelt (Schema 3.37). So sind im <sup>1</sup>H-NMR neben



**Schema 3.37:** Adduktbildung des 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan mit Dimethylzink und anschließende Umsetzung mit *t*BuLi.

den Signalen des Aminals (NCH<sub>3</sub>-Protonen bei 1.53 ppm, die Protonen der Propylenbrücke bei 1.45 und 2.07 ppm sowie die NCH<sub>2</sub>N-Protonen bei 2.92 ppm), die Singulets von den Protonen der Methylgruppen am Zink bei  $-0.61\text{ ppm}$  (6H) und von *t*BuLi bei  $1.74\text{ ppm}$  (9H), ungewöhnlich tieffeldverschoben, zu erkennen. Im <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR verursachen die Methylgruppen von ZnMe<sub>2</sub> und *t*BuLi Resonanzen bei  $-11.2$  und  $34.0\text{ ppm}$ . Das <sup>7</sup>Li-NMR liefert ein Signal bei  $1.26\text{ ppm}$ , wie das Spektrum in Abbildung 3.38 zeigt.

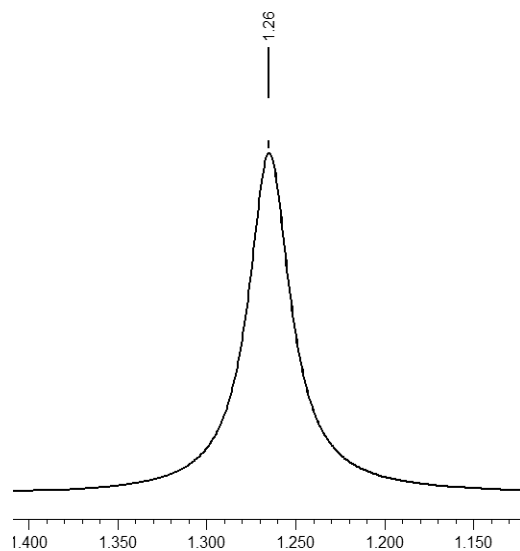
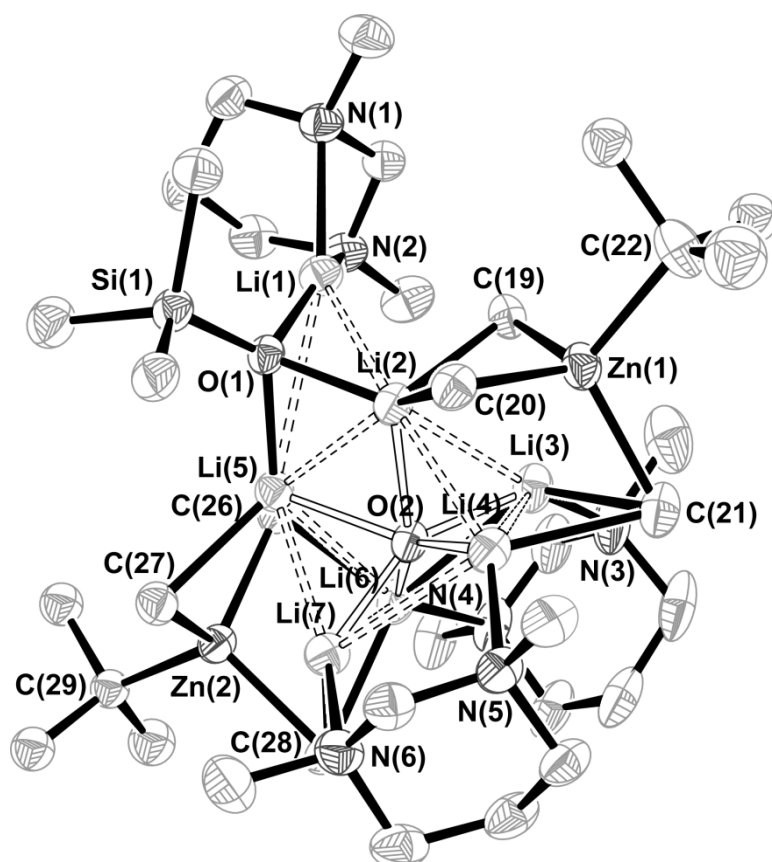


Abbildung 3.38

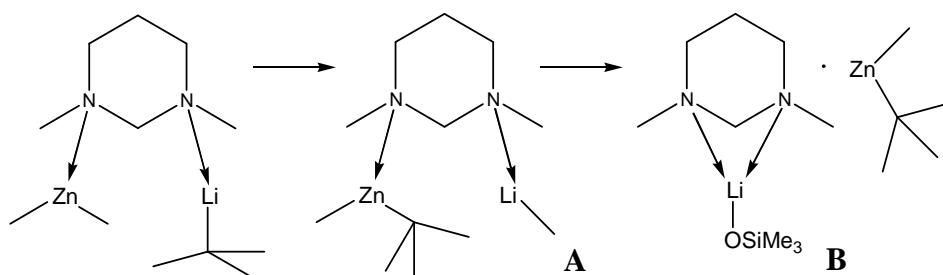
### Kristallstrukturanalyse:

Der Versuch einer Kristallisation des beschriebenen  $\text{ZnMe}_2 \cdot t\text{BuLi}$ -Addukts von DMDAC führte zu einer Verbindung, welche Trimethylsiloxid und Sauerstoffatome enthält. Das heißt offensichtlich ist es zu einer Reaktion und Spaltung des verwendeten Schlißfetts



**Abbildung 3.39:** Molekülstruktur von Verbindung 28. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

gekommen. Dieses Produkt **28** wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Diese Reaktivität hoch polarer Organometall-Verbindungen mit Schliff fett wurde in einem Artikel von I. HAIDUC beschrieben.<sup>[114]</sup> Methyllithium reagiert mit dem Schliff fett  $[\text{Me}_2\text{SiO}]$  zu  $\text{Me}_3\text{SiOLi}$ , was folgenden Mechanismus nahelegt (Schema 3.38): Im ersten Schritt, wie schon für die Umsetzungen von den Trimethylaluminium-Addukten mit Urotropin beschrieben, wird die *tert.*-Butylgruppe vom Lithium- auf das



**Schema 3.38:** Vorgeschlagener Mechanismus auf dem Weg zur Verbindung **28**.

Zinkatom übertragen, in einem weiteren Schritt bindet die  $\text{OSiMe}_3$ -Gruppe an das Lithiumatom. Im Festkörper liegen formal eine dieser  $\text{Me}_3\text{SiOLi}$ -Einheiten (**B**), zwei der  $\text{MeLi} \cdot \text{MeZn}t\text{Bu} \cdot 1,3\text{-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-Addukte}$  (**A**) und vier freie Methyllithium-Einheiten vor.

Die Verbindung **28** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Sechs der sieben Lithiumatome bilden ein verzerrtes trigonales Prisma, in dessen Mitte sich ein Sauerstoffatom befindet. Jedes Lithiumatom trägt formal eine Methylgruppe, die *tert.*-Butylgruppen des Eduktes  $t\text{BuLi}$  wurden auf die zwei Zinkatome übertragen und somit befinden sich an beiden Zinkatomen je eine Methyl- und eine *tert.*-Butylgruppe. Die Zinkatome sind tetraedrisch koordiniert mit Winkeln zwischen  $105.4(1)^\circ$   $[\text{C}(20)\text{-Zn}(1)\text{-C}(19)]$  und  $112.8(2)^\circ$   $[\text{C}(22)\text{-Zn}(1)\text{-C}(21)]$  für  $\text{Zn}(1)$  und zwischen  $106.8(1)^\circ$   $[\text{C}(27)\text{-Zn}(2)\text{-C}(26)]$  und  $111.9(1)^\circ$   $[\text{C}(28)\text{-Zn}(2)\text{-C}(26)]$  für  $\text{Zn}(2)$ . Zwei der drei 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan-Liganden koordinieren mit ihren Stickstoffatomen an ein trigonales  $\text{Li}_6$ -Prisma. Ein weiterer Ligand koordiniert zu einem einzelnen Lithiumatom ( $\text{Li}(1)$ ), welches an eine  $\text{OSiMe}_3$ -Gruppe bindet. Es hat keine Deprotonierung des N-Heterocyclus stattgefunden.

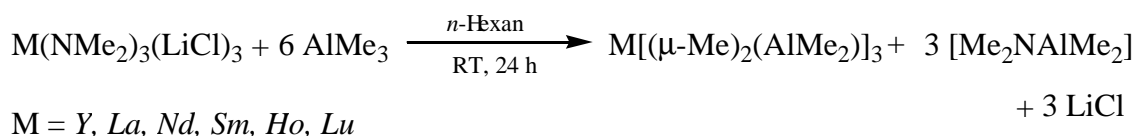
**Tabelle 3.16:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **28**.

Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
O(1)-Li(1)	1.878(4)	C(20)-Zn(1)-C(19)	105.4(1)
O(1)-Li(2)	1.912(4)	C(22)-Zn(1)-C(21)	112.8(2)
O(1)-Li(5)	1.923(4)	C(27)-Zn(2)-C(26)	106.8(1)
O(2)-Li(2)	1.954(4)	C(28)-Zn(2)-C(26)	111.9(1)
O(2)-Li(3,4,6,7)	1.902-1.932	Li(7)-O(2)-Li(3)	150.5(2)
O(1)-Si(1)	1.622(2)	Li(2)-O(2)-Li(5)	71.5(2)
N(1)-Li(1)	2.190(4)	Si(1)-O(1)-Li(1)	118.8(2)
N(2)-Li(1)	2.143(4)	Li(1)-O(1)-Li(5)	109.5(2)
N(3)-Li(3)	2.169(4)	Si(1)-O(1)-Li(2)	125.0(2)
N(5)-Li(4)	2.106(4)	Li(2)-C(19)-Zn(1)	69.3(1)
Li(2)-Li(5)	2.319(5)	Li(4)-C(21)-Zn(1)	72.9(2)
Li(4)-Li(7)	2.767(6)	Li(5)-C(27)-Zn(2)	70.5(2)

### 3.14 Exkurs: Umsetzungen von Selten-Erdmetall Tetramethylaluminaten mit dem N-Heterocyclus TMTAC<sup>†</sup>

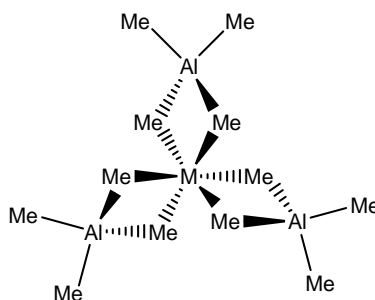
*Tetramethylaluminat der Selten-Erdmetalle:*

Evans *et al.* berichteten als Erste von der Synthese homoleptischer Selten-Erdmetall Tetramethylaluminat.<sup>[115]</sup> Diese Derivative der Selten-Erdmetalle,  $M[(\mu\text{-Me})_2(\text{AlMe}_2)]_3$ , werden durch die Reaktion von  $M(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3$  mit einem Überschuss  $\text{AlMe}_3$  dargestellt (Schema 3.39). Vor Kurzem wurde von der Arbeitsgruppe um R. ANWANDER die Darstellung der meisten Selten-Erdmetall Tetramethylaluminat systematisch weitergeführt.<sup>[116]</sup>



**Schema 3.39:** Synthese der Selten-Erdmetall Tetramethylaluminat.

Die Molekülstrukturen der  $[M(\text{AlMe}_4)_3]$  Komplexe ( $M = \text{Y, Lu, Sm, Pr, Nd}$ ) zeigen eine sechsfache Koordination von Kohlenstoffatomen um das Metallatom, wodurch eine pseudo-oktaedrische Geometrie resultiert (Schema 3.40). Jede  $[\text{AlMe}_4]^-$ -Einheit koordiniert verbrückend über zwei Methylgruppen an das zentrale Metallatom, was die Bildung fast planarer  $[M(\mu\text{-Me})_2(\text{AlMe}_2)]$ -Metallcyclen zur Folge hat.

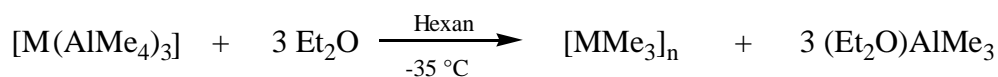


**Schema 3.40**

Von der Arbeitsgruppe um ANWANDER wurde herausgefunden, dass Donorsolventien wie THF, Diethylether und Pyridin die Spaltung der Tetramethylaluminat unter Bildung der korrespondierenden  $\sigma$ -gebundenen Alkyl-Derivative induzieren. Insbesondere die Spaltung der Tetramethylaluminat im  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$  und  $[\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3]$  mit einer

<sup>†</sup> Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Dr. A. Venugopal am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster durchgeführt.

stöchiometrischen Menge Diethylether führt zur Bildung von Trimethylttrium ( $[YMe_3]_n$ ) und Trimethyllutetium ( $[LuMe_3]_n$ ) (Schema 3.41).<sup>[119]</sup>



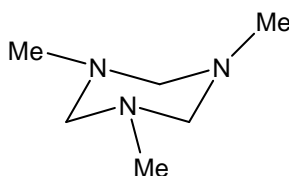
M = Y, Lu

**Schema 3.41**

Diese Trimethyl-Derivative der Selten-Erdmetalle  $[MMe_3]_n$  (M = Y, Lu) wären vielversprechende Precusoren für die Synthese weiterer Selten-Erdmetall-Verbindungen.<sup>[117,118,119]</sup>

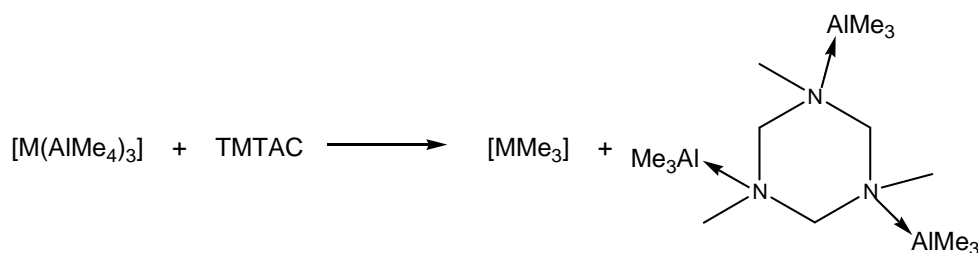
*Idee zur Darstellung der Trimethylanthanide:*

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) ist ein Heterocyclus mit drei N-Donoratomen (Schema 3.42), der mit Erdmetallalkyl-Verbindungen von Aluminium und Gallium, wie aus vorherigen Arbeiten bekannt, Addukte bildet.<sup>[79]</sup>



**Schema 3.42:** 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC)

Somit könnte TMTAC aufgrund seiner drei Donoratome als Ligand fungieren, der in der Lage ist Selten-Erdmetall Tetramethylaluminate zu spalten, um die korrespondierenden Trimethyl-Derivate zu bilden. TMTAC könnte dabei als Tris-Addukt mit  $AlMe_3$  aus der Reaktion hervorgehen (Schema 3.43).

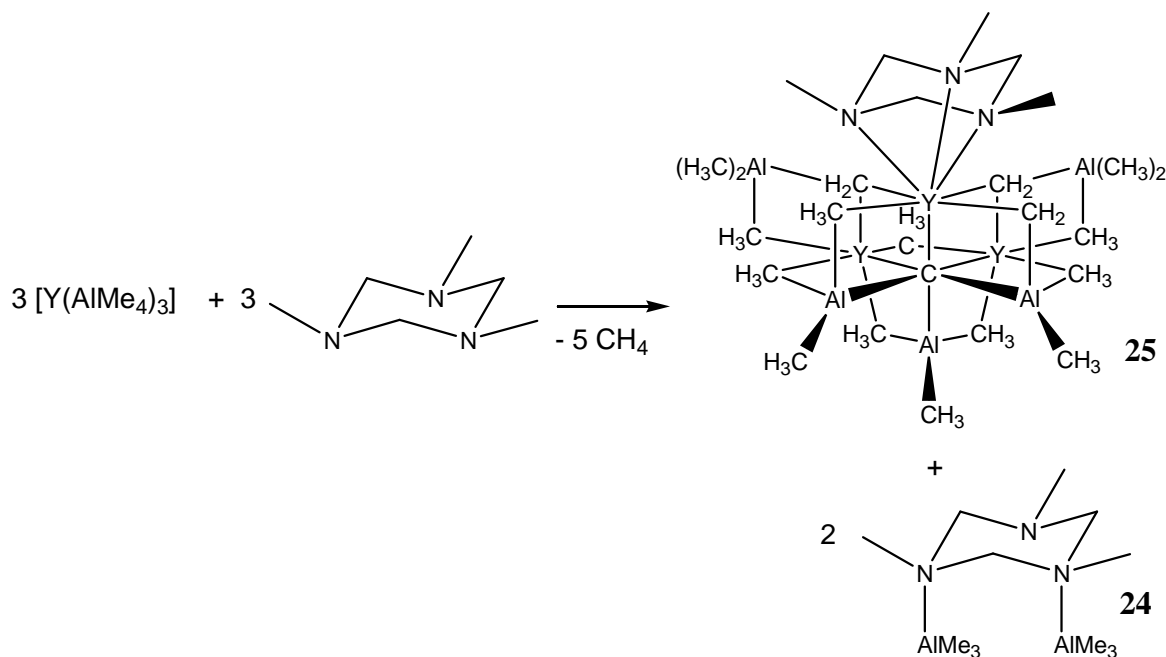


**Schema 3.43:** Erwartete Reaktion der Selten-Erd-Tetramethylaluminate mit TMTAC.

Die beiden Produkte der oben beschriebenen Reaktion, sollten durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden, um somit die strukturellen Informationen der Trimethylanthanide untersuchen zu können. Jedoch wurde eine vollständig andere Reaktivität beobachtet.

**Reaktion von TMTAC mit  $[Y(AlMe_4)_3]$ :***Synthese und Struktur in Lösung der Verbindungen **24** und **25**:*

Bei der Umsetzung eines Äquivalents  $[Y(AlMe_4)_3]$  mit einem Äquivalent TMTAC in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht ein unlösliches Öl (Schema 3.44). Eine Gasentwicklung ist hierbei zu beobachten, welches durch Abfangen und Lösen in  $d_8$ -Toluol als Methan im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte ( $\delta = 0.18$  (s)). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für drei Tage gerührt, damit die Reaktion unter mehrfacher CH-Aktivierung vollständig ablaufen kann. Es entsteht ein unlöslicher, farbloser Niederschlag, der mehrfach mit Toluol und Pentan gewaschen wurde. Das lösliche Produkt kristallisiert nach einigen Tagen in Form farbloser Plättchen, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind und die Verbindung  $\{[(TMTAC)Y]\{Y_2[(\mu_2\text{-CH}_3)\text{-}[\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2(\text{CH}_3)]_3\}\{(\mu_3\text{-CH}_2)(\mu_2\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2\}$  (**25**) darstellen. Die Molekülstruktur dieser Verbindung wird im Folgenden, zusammen mit der des isostrukturellen Samarium-Komplexes, beschrieben.



**Schema 3.44:** Reaktion von  $[Y(AlMe_4)_3]$  mit TMTAC.

Der Rest der Toluol-Lösung wurde auf  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und es konnten farblose Nadeln erhalten werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Nadeln deutet auf die Verbindung  $[(TMTAC)AlMe_3]_2$  (**24**) hin, die aus vorherigen Arbeiten schon bekannt war ( $\delta = -0.6$  (s, 18H,  $Al(CH_3)_3$ ), 2.12 (s, 9H,  $NCH_3$ ), 3.15 (br, 6H,  $NCH_2$ )).<sup>[79]</sup> Der unlösliche Niederschlag kann durch eine Elementaranalyse und IR-Spektroskopie als Verbindung **25**

identifiziert werden. Eine Reaktionskontrolle kann durch ein spektroskopisches *in situ*  $^1\text{H}$ -NMR Experiment erfolgen, wobei die Reaktion bei tiefen Temperaturen im NMR-Spektrometer abläuft (Abb. 3.40). Wegen der schlechten Löslichkeit des Produkts können nur die anfänglichen Schritte aufgezeichnet werden.

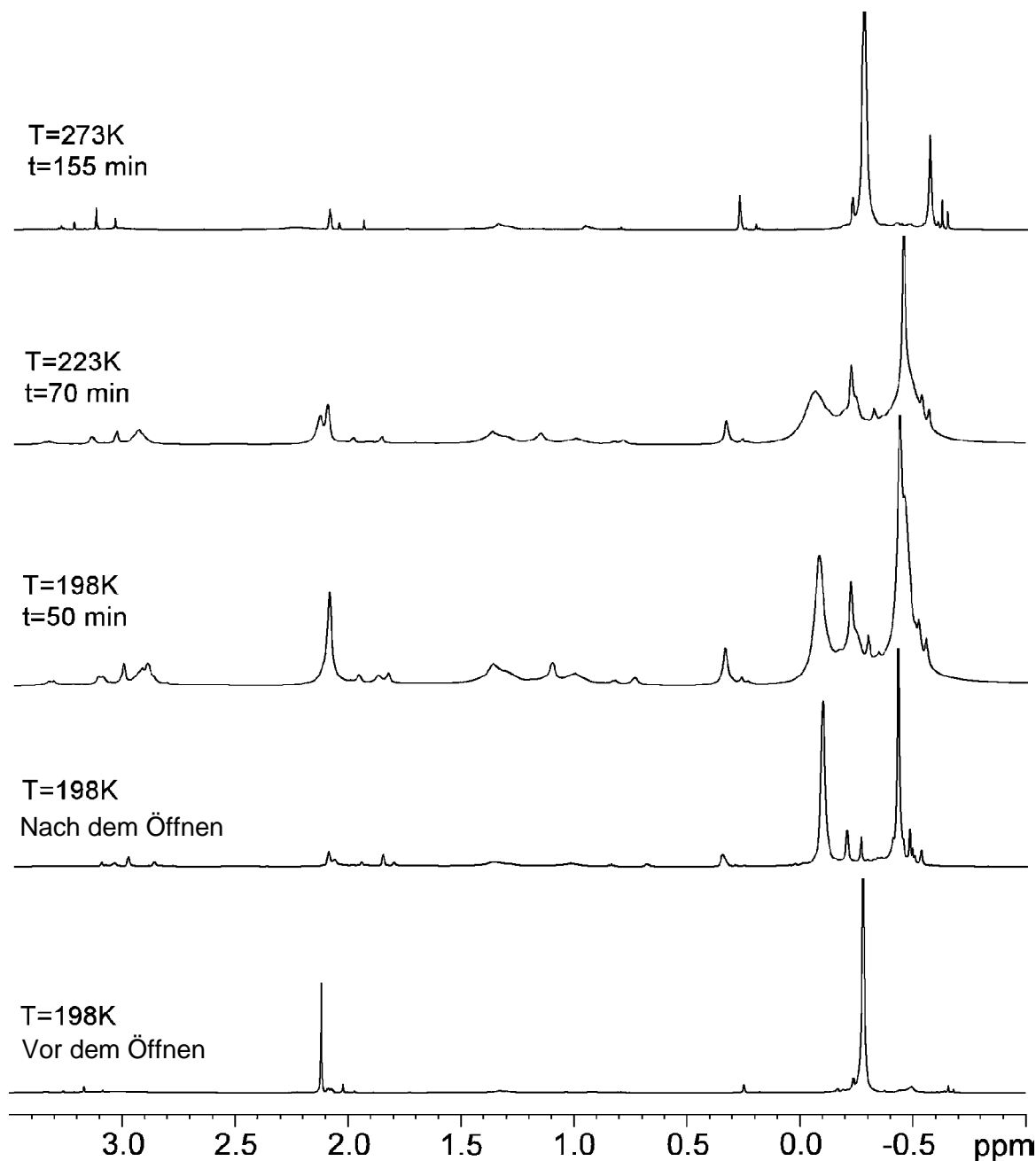


Abbildung 3.40: *In situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von TMTAC mit  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$ .

Bei  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  entstehen direkt nach dem Zusammenführen der beiden Edukte neue Produkte; die Koordination des TMTAC-Liganden kann beobachtet werden, da das Singulett der Methylgruppen bei 2.12 ppm verschwindet und in dieser Region mehrere Signale auftreten. Die Methylengruppen des TMTAC-Rings (vorher breites Signal bei 2.9 ppm) spalten in mehrere Signale auf. Das Signal der Metall-gebundenen



Methylgruppen bei  $-0.28$  ppm spaltet in zwei größere Singulets und mehrere kleine Signale auf. Der spätere Verlauf kann aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **25** nicht aufgenommen werden.

*Kristallstrukturanalyse von [TMTAC(AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**24**):*

[TMTAC(AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**24**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der N<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Ring liegt in Sesselkonformation vor mit einer NCH<sub>3</sub>-Gruppe in der äquatorialen und zwei in der axialen Position. Die

Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen befinden sich in äquatorialer Position.

Die dativen Al–N Bindungen

sind mit Längen von 2.089(2)

[Al(1)–N(1)] und 2.098(2) Å

[Al(2)–N(2)] typisch im

Vergleich zum simplen

Me<sub>3</sub>N·AlMe<sub>3</sub>-Addukt mit

2.099(10) Å.<sup>[104]</sup> Die Koordi-

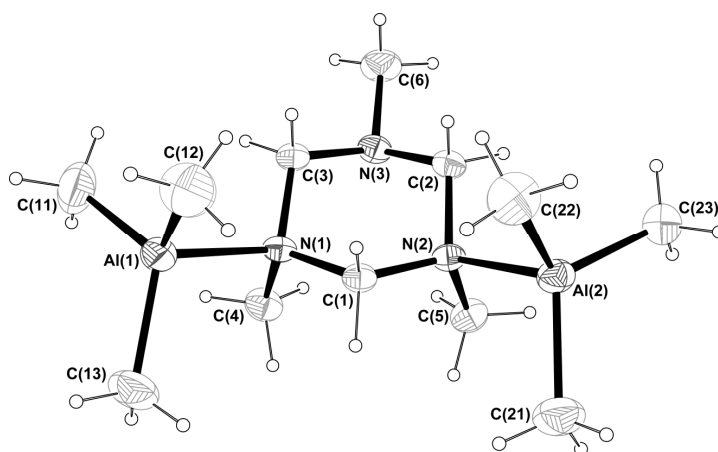
nationsgeometrie der Alu-

miniumatome ist verzerrt

pyramidal mit N–Al–C Winkeln von 101.3(1) [C(11)–Al(1)–N(1)] bis 105.5(1) [C(12)–

Al(1)–N(1)] und C–Al–C Winkeln von 114.9(2) [C(12)–Al(1)–C(11)] bis 115.6(2)°

[C(13)–Al(1)–C(11)].



**Abbildung 3.41:** Molekülstruktur von [TMTAC(AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**24**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

**Tabelle 3.17:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **24**.

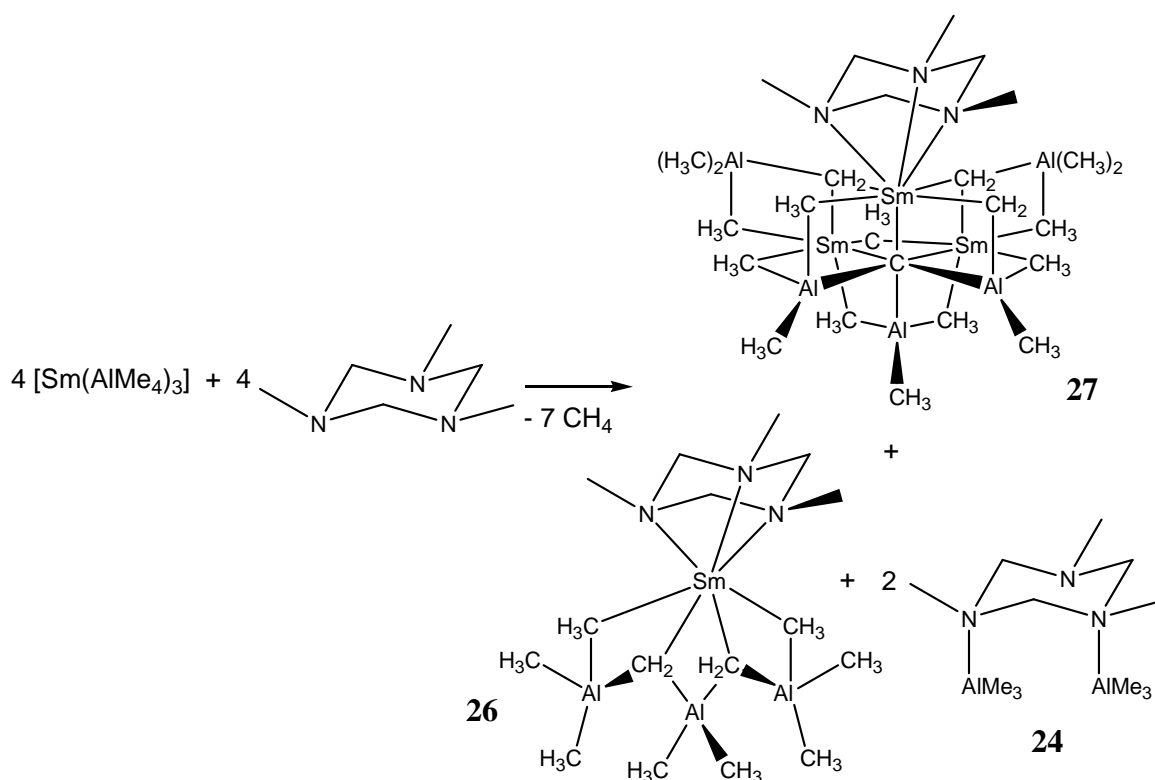
Bindungslängen	Å	Bindungswinkel	°
Al(1)–N(1)	2.098(2)	C(13)–Al(1)–C(11)	115.6(2)
Al(2)–N(2)	2.090(2)	C(12)–Al(1)–C(11)	114.9(2)
C(1)–N(1)	1.482(2)	C(13)–Al(1)–N(1)	103.4(1)
C(1)–N(2)	1.478(2)	C(12)–Al(1)–N(1)	105.5(1)
C(2)–N(2)	1.481(2)	C(11)–Al(1)–N(1)	101.3(1)
N(1)–C(3)	1.486(2)	C(1)–N(1)–C(3)	108.4(1)
N(1)–C(4)	1.489(3)	C(1)–N(1)–C(4)	114.0(1)
N(2)–C(5)	1.490(2)	C(3)–N(1)–C(4)	110.4(1)
N(3)–C(3)	1.446(2)	N(2)–C(1)–N(1)	117.1(1)

Die erwartete Reaktion von TMTAC mit  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$  zum  $[\text{YMe}_3]$  läuft nicht ab, wie in Schema 3.43 gezeigt. Das  $[\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3]$  wird unter CH-Aktivierung teilweise gespalten, was zur Bildung des Carbid-Aggregats **25** führt. Diese Reaktivität sollte durch eine weitere Umsetzung des TMTAC mit einem anderen Selten-Erd-Tetramethylaluminat,  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$ , überprüft werden.

### Reaktion von TMTAC mit $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$ :

#### Synthese der Verbindungen **26** und **27**:

In einer analogen Umsetzung zur Darstellung von Verbindung **25** wurde TMTAC in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol mit  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  zur Reaktion gebracht (Schema 3.45). Es entsteht unter Gasentwicklung ein unlösliches braunes Öl. Die Reaktion wurde für weitere drei Tage gerührt, wobei sich das braune Öl in einen Niederschlag verändert, der abfiltriert und mit Toluol und Pentan gewaschen wurde.



Schema 3.45: Reaktion von  $[\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3]$  mit TMTAC.

Zur Kristallisation wurde das Toluolfiltrat konzentriert und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Zwei verschiedene Verbindungen konnten in kristalliner Form aus dieser Lösung isoliert werden (Abb. 3.42). Die Kristallstrukturanalyse identifizierte dunkelrote

Kristalle als Verbindung  $[\{(TMTAC)Sm\}Sm_2[(\mu_2-CH_3)[Al(\mu_2-CH_3)_2(CH_3)]_3]\{(\mu_3-CH_2)-$

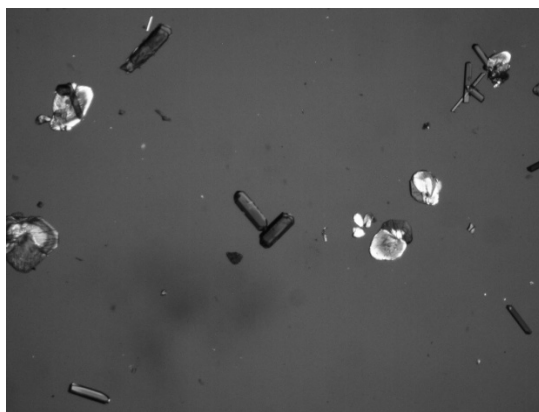


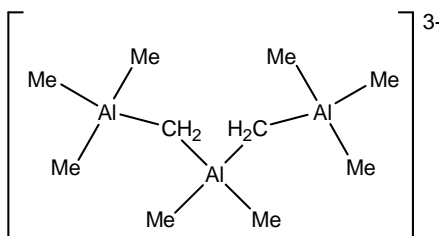
Abbildung 3.42

$(\mu_2-CH_3)Al(CH_3)_2\}_2]$  (**27**), die isostrukturell zu Verbindung **25** ist. Hellgelbe Kristalle können durch eine Röntgenstrukturanalyse als  $[(TMTAC)Sm\{(\mu_2-CH_3)(CH_3)_2Al\}_2\{(\mu_3-CH_2)_2-Al(CH_3)_2\}]$  (**26**) charakterisiert werden. Der Rest der Toluollösung enthält das  $[TMTAC(AlMe_3)_2]$ -Addukt (**24**), das durch  $^1H$ -NMR Spektroskopie nachgewiesen wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und des zusätzlichen Paramagnetismus des Sm(III) können von Verbindungen **26** und **27** keine NMR-Spektren angefertigt werden.

#### Kristallstrukturanalyse von Verbindung **26**:

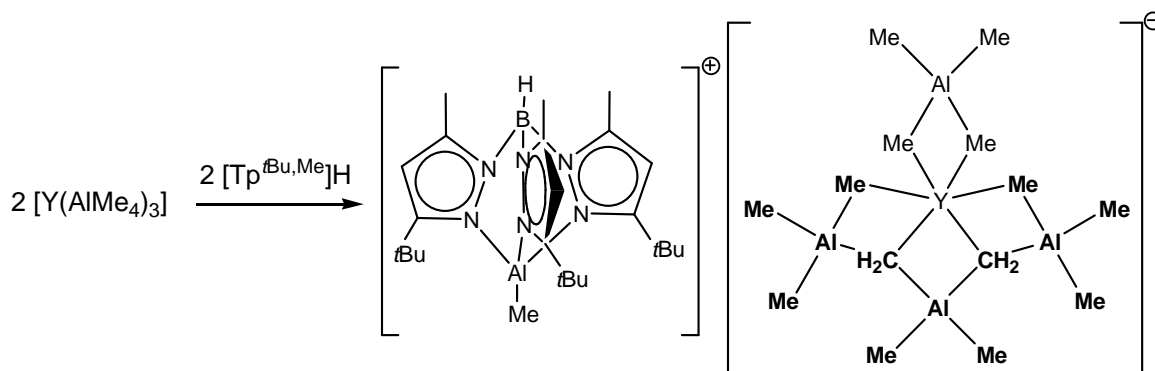
Die Verbindung  $[(TMTAC)Sm\{(\mu_2-CH_3)(CH_3)_2Al\}_2\{(\mu_3-CH_2)_2-Al(CH_3)_2\}]$  (**26**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 3.18 entnommen werden.

Das organometallische Fragment  $[Me_3AlCH_2Al(Me)_2CH_2AlMe_3]^{3-}$  in der Verbindung **26** besteht aus einer Kette, in der drei Aluminiumatome über zwei Methyleneinheiten verbrückt sind (Schema 3.46).



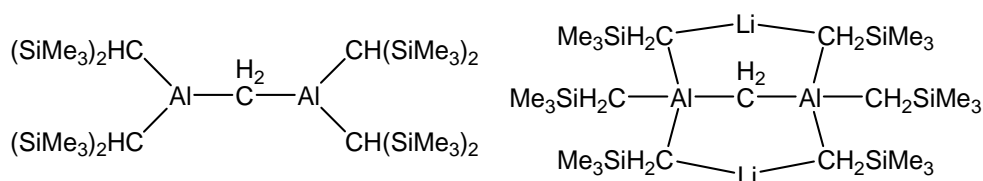
Schema 3.46

Von solch einem formalen Trianion wurde vor Kurzem von ANWANDER und Mitarbeitern berichtet, das bei der Reaktion von  $[Y(AlMe_4)_3]$  mit  $[Tp^{tBu,Me}]H$  ( $Tp$  = Tris(pyrazolyl)-borat) entsteht (Schema 3.47).<sup>[120]</sup>



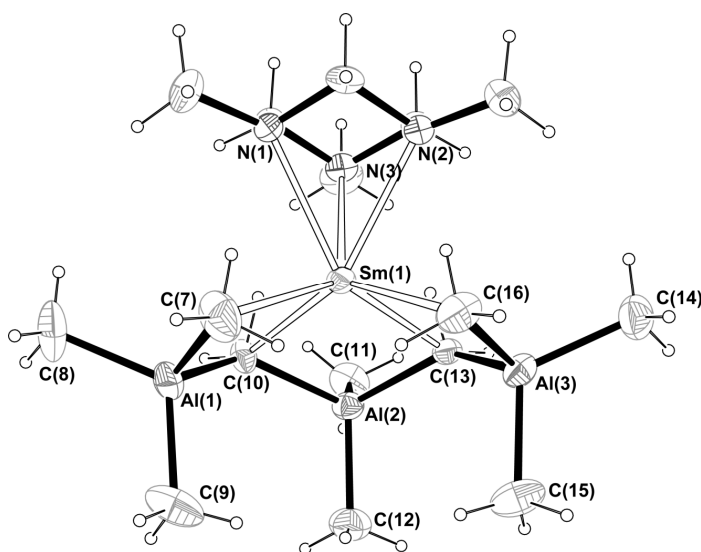
Schema 3.47

UHL und Mitarbeiter berichteten schon vorher von der Synthese und den Strukturen von Organoaluminium-Verbindungen, die aus zwei über Methylengruppen verbrückten Aluminiumatomen besteht (Schema 3.48).<sup>[121,122]</sup>



Schema 3.48

Das Samariumatom in Verbindung **26** ist siebenfach-koordiniert (Abb. 3.43). Der TMTAC-Ligand bindet fast symmetrisch an das  $Sm^{3+}$ -Ion, wobei die  $Sm(1)$ -N-Bindungslängen zwischen 2.626(5) und 2.640(5) Å liegen. Das  $[Me_3AlCH_2AlCH_2AlMe_3]^{3-}$ -Trianion bindet über zwei verbrückende, terminale Methylgruppen mit längeren Sm-C-Abständen von 2.663(7) und 2.706(7) Å und über zwei



**Abbildung 3.43:** Molekülstruktur von Verbindung **26**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Methyleinheiten mit kürzeren Sm-C-Abständen von 2.426(5) [C(10)] und 2.441(5) Å [C(13)]. Vergleichbare Abstände zeigt das Anion  $[\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}\text{Y}-\{[(\text{CH}_3)_3\text{AlCH}_2]_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}]^-$  (Y–CH<sub>3</sub> 2.586(9), 2.589(8) und Y–CH<sub>2</sub> 2.344(8), 2.411(9) Å).<sup>[120]</sup>

**Tabelle 3.18:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **26**.

Bindungslängen	Å	Bindungslängen	Å
Sm(1)-C(7)	2.663(7)	Sm(1)-N(1)	2.636(5)
Sm(1)-C(10)	2.426(5)	Sm(1)-N(2)	2.640(5)
Sm(1)-C(13)	2.441(5)	Sm(1)-N(3)	2.626(5)
Sm(1)-C(16)	2.706(7)	<b>Bindungswinkel</b>	°
Al(1)-C(10)	2.038(6)	C(10)-Sm(1)-C(7)	81.9(2)
Al(2)-C(10)	2.080(5)	C(10)-Sm(1)-C(13)	85.3(3)
Al(2)-C(13)	2.074(6)	C(13)-Sm(1)-C(16)	81.9(2)
Al(3)-C(13)	2.061(6)	C(10)-Al(1)-C(7)	108.7(3)
Al(1)-C(7)	2.070(8)	C(13)-Al(2)-C(10)	105.2(2)
Al(3)-C(16)	2.067(8)	C(13)-Al(3)-C(16)	109.9(3)

Die drei Aluminiumatome sind mit zwei Methylengruppen verbunden mit einem Al-C Abstand von 2.038(6) bis 2.080(5) Å. Die Al-C-Al Winkel liegen in einem erstaunlich kleinem Bereich zwischen 135.6(3) [Al(1)-C(10)-Al(2)] und 136.2(3)° [Al(3)-C(13)-Al(2)]. Diese Bindungslängen und –winkel sind vergleichbar zu denen in  $[\text{CH}_2\{\text{Al}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)\}_2]$ <sup>[121]</sup> und in  $\text{Li}_2[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (2.060(5) Å).<sup>[122]</sup> Die Sm-CH<sub>2</sub>-Al Winkel sind einander mit 84.6(2) und 88.0(2)° und der Situation im  $[\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}\text{Y}\{[(\text{CH}_3)_3\text{AlCH}_2]_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}]^-$  [80.2(3) und 86.5(3)°] ähnlich.

#### *Literaturbekannte, hyperkoordinierte Carbide:*

Bisher sind nur wenige hyperkoordinierte Carbide wie die in Verbindung **25** und **27** bekannt. SCHMIDBAUR und Mitarbeiter berichteten von Kohlenstoff-zentrierten Goldclustern  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\mu_6\text{-C})]^{2+}$  und  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_5(\mu_5\text{-C})]^+$ .<sup>[123,124]</sup> Der Arbeitsgruppe um D. STEPHAN gelang die Synthese eines neutralen Ti-Al-Carbido-Komplexes  $[\text{CpTi}(\mu\text{-SR})-(\mu\text{-NP}^i\text{Pr}_3)(\mu_4\text{-C})(\text{AlMe}_2)_2(\mu\text{-SR})\text{AlMe}]$  (R = Ph, CH<sub>2</sub>Ph) und  $[\text{CpTi}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-NP}^i\text{Pr}_3)-(\mu_4\text{-C})(\mu\text{-AlMe}_2)_2(\text{AlMe}_2)]$ .<sup>[125,126]</sup>

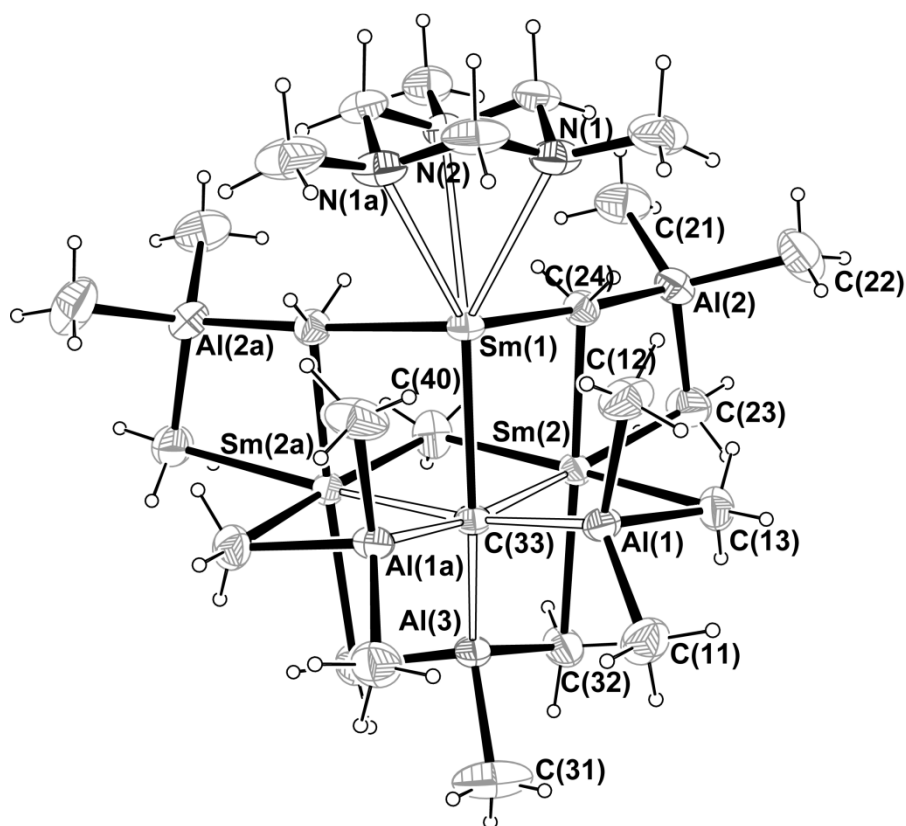
Vor Kurzem berichtete die Arbeitsgruppe um ANWANDER von der Darstellung eines fünffach-koordinierten Carbides in einem Lanthanokomplex  $[\text{La}_4\text{Al}_8(\text{C})(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{-(CH}_3)_{22}(\text{Toluol})]$ , welcher durch die Reaktion von  $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3]$  mit  $\text{PMe}_3$  synthetisiert

werden konnte.<sup>[127]</sup> Dieses fünffach-koordinierte Carbid-Ion ist trigonal-bipyramidal von drei Lanthanatomen (äquatorial) und von zwei Aluminiumatomen (axial) umgeben.

In der Übergangsmetallchemie von Carbonylen werden weitere Cluster gefunden, die ein interstitielles Kohlenstoffatom enthalten wie  $[\text{Fe}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{16}]^{2-}$ <sup>[128]</sup>,  $[\text{Co}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{15}]^{2-}$ <sup>[129]</sup>,  $[\text{Rh}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{13}]^{2-}$ <sup>[130]</sup>,  $[\text{Os}_{10}(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{24}(\mu_4\text{-H})]^{-}$ <sup>[131]</sup> und  $[\text{Re}_7(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{21}]^{3-}$ <sup>[132]</sup>. Die Bildung dieser Komplexe entsteht entweder durch die thermische Zersetzung der Übergangsmetallcarbonyle oder durch die Reaktion der Übergangsmetallcarbonyle mit Tetrachlorkohlenstoff.

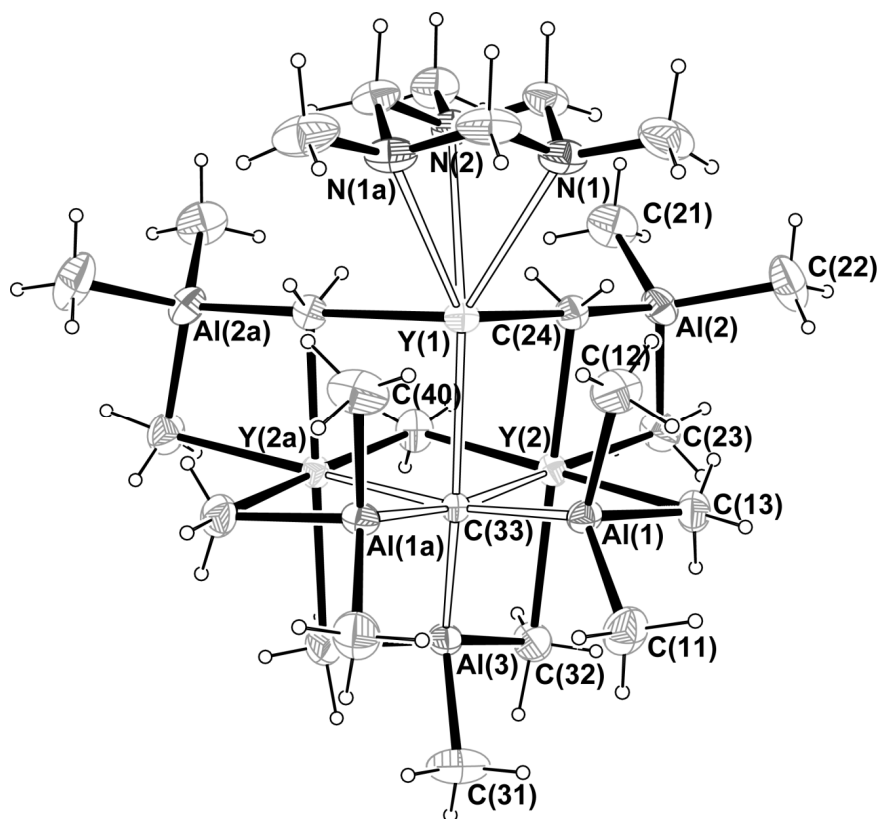
#### *Kristallstrukturanalyse von Verbindung 25 und 27:*

Verbindungen **25** und **27** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 3.44 und 3.45 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 3.19 entnommen werden. Alle Wasserstoffatome, außer denen der  $\mu_2$ -verbrückenden Methylgruppe zwischen zwei Samariumatomen [C(40)], konnten bestimmt werden.



**Abbildung 3.44:** Molekülstruktur von Verbindung **27** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Die Strukturen haben eine Spiegelebene durch die Atome N(1), M(1), C(33), Al(3) und C(31) (M = Sm, Y). Das bemerkenswerteste an diesen Strukturen ist das hexakoordinierte Carbid-Ion C(33), das von sechs elektropositiven Metallen, drei Aluminiumatomen und drei Yttrium- bzw. Samariumatomen, umgeben ist. Diese Metalle bilden ein leicht verzerrtes Oktaeder um das Carbid-Ion C(33). Die Bindungslängen zu den Aluminiumatomen betragen 2.035(5) [C(33)–Al(1)] und 2.074(7) Å [C(33)–Al(3)] für **25** und 2.058(3) [C(33)–Al(1)] und 2.086(5) Å [C(33)–Al(3)] für **27**. Diese Abstände sind etwas länger als die Al-C(Carbid) Bindungslänge in dem Komplex [CpTi(μ-SR)(μ-NP<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)(μ<sub>4</sub>-C)(AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SR)AlMe]<sup>[125]</sup> und etwas kürzer als in [CpTi(μ-Me)(μ-NP<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)(μ<sub>4</sub>-C)(μ-AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(AlMe<sub>2</sub>)].<sup>[126]</sup> Im Vergleich zum fünffach-koordinierten Carbid [La<sub>4</sub>Al<sub>8</sub>(C)(CH)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>22</sub>(Toluol)] sind die Al-C-Bindungslängen mit 1.975(6) und 1.979(6) Å etwas länger.<sup>[127]</sup>



**Abbildung 3.45:** Molekülstruktur von Verbindung **25**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Die Sm(2)-C(33) Bindungslänge beträgt 2.510(3) Å und ist vergleichbar zu der Sm-C Bindung in [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SmMe(THF)] mit 2.484(14) Å.<sup>[133]</sup> Die zweite Sm(1)-C(33) Bindung ist die längere der beiden Bindungen mit 2.744(5) Å. Für den Y-Komplex **25**

beträgt die Y(2)-C(33) Bindungslänge 2.436(5) Å und die Y(1)-C(33) Bindung ist mit 2.696(6) Å etwas länger. Der La–C-Abstand in dem  $[\text{La}_4\text{Al}_8(\text{C})(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_{22}(\text{Toluol})]$ -Komplex liegt zwischen 2.448(6) und 2.475(6) Å, was überraschend im Vergleich zu den etwas längeren M-C(33) Bindungslängen in den Verbindungen **25** und **27** in Bezug auf die Größe der Lanthanidatome. Das Lanthanatom ist größer als das Yttriumatom in **25** oder das Samariumatom in **27**. Infolge dessen würde man kürzere Y–C und Sm–C-Bindungen erwarten.

Der TMTAC-Ligand koordiniert an das Sm(1)- bzw. Y(1)-Atom als neutraler Ligand. Zusätzlich bindet das Sm(1)- bzw. Y(1)-Atom an das Carbidatom C(33), an zwei  $\mu_2$ -verbrückende Methylengruppen und an zwei  $\mu_2$ -verbrückende Methylgruppen und hat somit eine Koordinationszahl von acht. Das hexakoordinierte Sm(2)- bzw. Y(2)-Atom bindet an das Carbidatom, an eine  $\mu_2$ -verbrückende Methylengruppe und an vier  $\mu_2$ -verbrückende Methylgruppen. Die Metall-Kohlenstoff Bindungen in diesem organometallischen Cluster können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden:

*$\mu_3$ -verbrückende Methylengruppen ( $\text{CH}_2$ ) koordinierend an zwei Samarium- bzw. Yttriumatome und ein Aluminiumatom.*

Das Methylen-Kohlenstoffatom C(24) koordiniert  $\mu_3$ -verbrückend an Sm(1), Sm(2) bzw. Y(1), Y(2) und Al(2). Der Sm(1)-C(24) Abstand [Y(1)-C(24)] ist mit 2.515(4) Å [2.452(5) Å] länger als die Sm(2)-C(24) [Y(2)-C(24)] Bindung mit 2.408(4) Å [2.367(5) Å]. Die Sm(2)-C(24) Bindungslänge ist der kürzeste literaturbekannte Sm-C Abstand.<sup>[134]</sup> C(24) koordiniert an Al(2) mit einem Abstand Al(2)-C(24) von 2.058(4) in **25** und 2.053(5) Å in **27**.

*$\mu_2$ -verbrückende Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) zwischen zwei Samarium- bzw. Yttriumatomen.*

Die  $\mu_2$ -verbrückende Methylgruppe hat einen Sm(2)-C(40) [Y(2)-C(40)] Abstand von 2.553(5) Å [2.511(6) Å] und einen Sm(2)-C(40)-Sm(2a) [Y(2)-C(40)-Y(2a)] Winkel von 89.9(2)° [87.2(2)]. Diese Werte sind vergleichbar zu denen in  $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{SmMe}]_2$  (2.556(4) Å, 90.1(1)°) und  $\{[1,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{SmMe}_2\}_2$  (2.578 Å, 92.2(2)°).<sup>[135]</sup>

*$\mu_2$ -verbrückende Methylgruppen zwischen einem Samarium- bzw. Yttrium- und einem Aluminiumatomen.*

Sm(2) bzw. Y(2) ist von drei Methylgruppen koordiniert (C(13), C(23) und C(32)), die wiederum an ein Aluminiumatom (Al(1), Al(2) und Al(3)) gebunden sind. Die M-C Abstände (M = Sm, Y) dieser Bindungen variieren zwischen 2.627(4) und 2.669(5) Å für



**25** und zwischen 2.572(6) und 2.590(6) Å für **27**. Die Abstände sind länger als die Sm-C Abstände in  $\text{Sm}[(\mu_2\text{-Me}_2)(\text{AlMe}_2)]_3$  (2.544(3) - 2.568(3) Å).<sup>[116]</sup>

**Tabelle 3.19:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindungen **25** und **27**.

Bindungslängen (M = Sm, Y)	Sm [Å]	Y [Å]	Bindungswinkel (M = Sm, Y)	Sm [°]	Y [°]
C(33)-M(1)	2.744(5)	2.696(6)	Al(1)-C(33)-M(1)	84.8(2)	85.4(2)
C(33)-M(2)	2.510(3)	2.436(5)	Al(3)-C(33)-M(1)	168.7(2)	166.7(3)
C(33)-Al(1)	2.058(3)	2.035(5)	M(2)-C(33)-M(1)	87.7(1)	86.7(2)
C(33)-Al(3)	2.086(5)	2.074(7)	M(2)-C(33)-Al(3)	84.4(1)	84.0(2)
M(1)-C(12)	2.782(5)	2.772(7)	Al(1)-C(33)-Al(3)	102.5(2)	103.1(2)
M(1)-C(24)	2.515(4)	2.452(5)	Al(1)-C(33)-Al(1a)	98.3(2)	98.5(3)
M(1)-N(1)	2.748(3)	2.708(4)	M(1)-C(24)-M(2)	95.4(1)	94.0(2)
M(1)-N(2)	2.810(4)	2.777(6)	M(2)-C(24)-Al(2)	88.5(1)	87.3(2)
M(2)-C(13)	2.627(4)	2.572(6)	M(1)-C(24)-Al(2)	175.6(2)	178.7(3)
M(2)-C(23)	2.669(5)	2.590(6)	M(2)-C(40)-M(2a)	89.9(2)	87.2(2)
M(2)-C(24)	2.408(4)	2.367(5)	Al(3)-C(32)-M(2)	81.6(1)	80.5(2)
M(2)-C(32)	2.644(5)	2.581(6)	Al(1)-C(12)-M(1)	84.1(2)	83.3(2)
M(2)-C(40)	2.553(5)	2.511(6)	Al(1)-C(13)-M(2)	81.7(1)	80.8(2)
Al(2)-C(24)	2.058(4)	2.053(5)	Al(2)-C(23)-M(2)	81.5(2)	81.0(2)

Zur Generierung der äquivalenten Atome verwendete Symmetrioperation:  $\mathbf{x}, \frac{1}{2}-\mathbf{y}, \mathbf{z}$ .

Die Umsetzungen der Tetramethylaluminate der Selten-Erdmetalle  $[\text{M}(\text{AlMe}_4)_3]$  (M = Y, Sc) mit dem neutralen N-Heterocyclus TMTAC führten zur mehrfachen CH-Aktivierung. Der Grad des Methylgruppen-Abbaus ist dabei abhängig von der Größe des Selten-Erdmetalles. Die entstandenen Verbindungen **25** und **27** sind die ersten bekannten, die ein sechsfach-koordiniertes Carbid-Ion, umgeben von sechs elektropositiven Metallatomen, enthalten.

---

## 4 Zusammenfassung und Summary

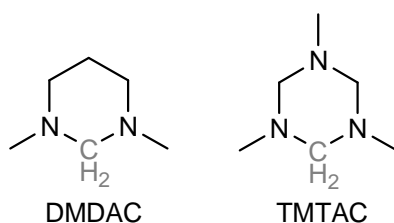
---

### 4.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt neue Erkenntnisse über die Darstellung und Reaktivität diamino-substituierter Carbanionen.  $\alpha$ -Lithiierte tertiäre Amine bieten als Synthesebausteine die einfache Einführung von Stickstofffunktionen.

Da sich die direkte Deprotonierung von Aminen in  $\alpha$ -Position wegen der Abstoßung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome und des Carbanions des Lithiumalkyls meist als sehr schwierig erweist, bieten beispielsweise die reduktive Lithiierung durch Spaltung einer  $\alpha$ -Heteroatom-C-Bindung oder ein Zinn-Lithium-Austausch Zugang zu diesen synthetisch interessanten Systemen.

Im Jahre 2005 gelang X. TIAN erstmals die Synthese eines diamino-substituierten Carbanions durch die direkte Lithiierung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC). Diese Reaktivität der Deprotonierung einer endocyclischen  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Position, zeigt sich auch bei der Umsetzung von 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (DMDAC) mit Butyllithium (Schema 4.1).



Schema 4.1

Ein Ziel dieser Arbeit war es, weitere Heterocyclen auf die Selektivität der Deprotonierung der endocyclischen Methylengruppe zwischen zwei Stickstoffatomen zu untersuchen, um diesen Lithiierungsmechanismus zu etablieren. Daher wurde der zu 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) und 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (DMDAC) verwandte Heterocyclen 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAP) mit Lithiumalkylen umgesetzt. Die Lithiierung findet wie bei den anderen Heterocyclen an der endocyclischen Methylenbrücke statt (Abb. 4.1).

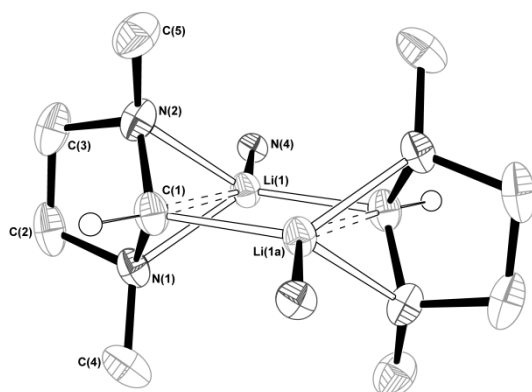


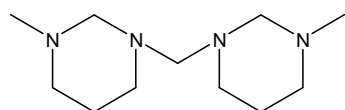
Abbildung 4.1

Das Produkt liegt, analog zum lithiierten TMTAC, als Addukt aus zwei deprotonierten Einheiten des DMDAP und einer Einheit der freien Base DMDAP vor.

Sowohl das offenkettige Aminoal *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMMDA), als auch die cyclischen Aminoale TMTAC, DMDAC und DMDAP besitzen eine  $R_2C-NCH_2N-CR_2$ -Einheit. Allerdings werden die

erstgenannten selektiv an der terminalen Methylgruppe und die Heterocyclen an der endocyclischen Methylen-Einheit zwischen zwei Stickstoffatomen deprotoniert. Quantenchemische Rechnungen konnten zeigen, dass die Einbindung der Aminoalfunktion in ein Ringsystem ausschlaggebend für die Selektivität der Deprotonierungsposition ist. Diese verhindert die Annäherung der exocyclischen Methylgruppen an das Carbanion des präkoordinierten Lithiumalkyls. In dem offenkettigen Aminoal TMMDA ist diese Hinderung nicht vorhanden, was eine unterschiedliche Lithiierung zur Folge hat.

Das Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan eignet sich als Ausgangsverbindung, um die Selektivität von Lithiierungen weiter zu beobachten. Diese Verbindung enthält offene und im Ring eingebundene Aminoal-Einheiten sowie endständige an die Aminoalfunktion-



Schema 4.2

gebundene Methylgruppen (Schema 4.2). Die Deprotonierung findet selektiv an beiden endocyclischen Methylen-Einheiten statt. Durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4.2) und Diffusions-NMR Studien konnte gezeigt werden, dass die Verbindung im Festkörper sowie in Lösung als Dimer vorliegt.

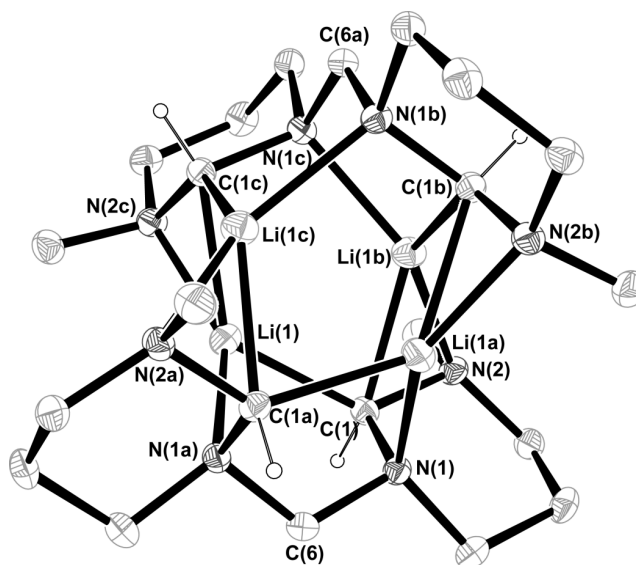
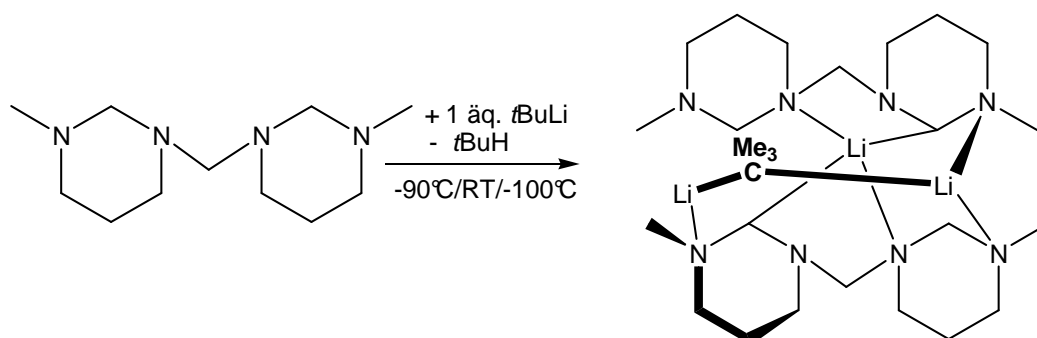


Abbildung 4.2

Einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan mit *t*BuLi konnte durch das Abfangen eines Zwischenprodukts bei tiefen Temperaturen erlangt werden (Schema 4.3).



Schema 4.3

Die Molekülstruktur kann formal als ein Aggregat aus zwei einfach lithiierten Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan-Einheiten und einem *t*BuLi-Molekül beschrieben werden (Abb. 4.3). Der Li(3)-N(8)- und der sehr kurze C(23)-H(18a)-Abstand sprechen für eine Präkoordination eines *t*BuLi-Moleküls an das teillithiierte Aminol durch Wechselwirkung der Lithium- und Stickstoff-Atome gemäß des CIPE-Konzepts. Der nächste Schritt, die Abstraktion des H(18a)-Protons durch das Carbanion des Lithiumalkyls, ist durch die in dieser Struktur festgestellte Nähe dieser Funktionen bereits vorgeprägt.

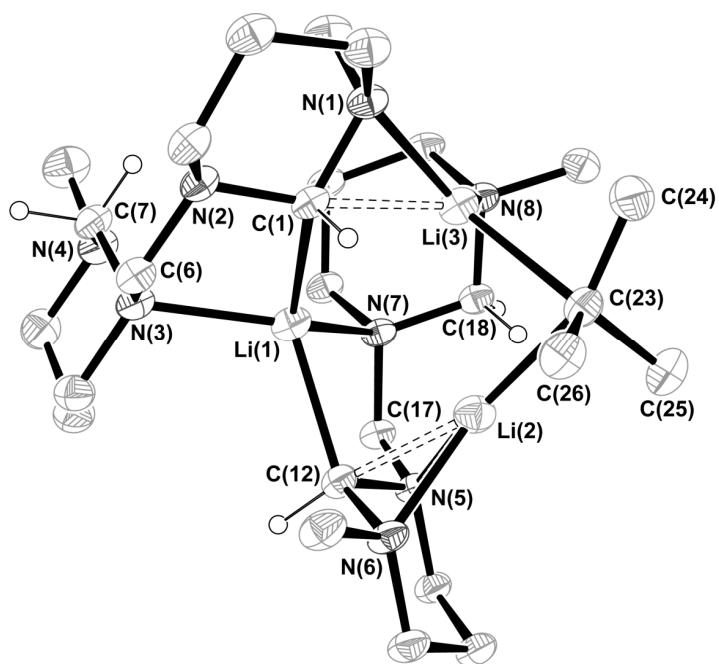


Abbildung 4.3

Elektronendichtetopologien des Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methans und des Zwischenproduktes bei dieser Lithiierung in den berechneten Geometrien wurden analysiert und anschließend nach der „atoms in molecules“-Theorie interpretiert. Wobei besonders die Koordinationsgeometrie der Lithiumatome von Interesse ist. Bei dem dilithiierten Produkt wurden im Gegensatz zu der Molekülstruktur (Abb. 4.2) drei bindungskritische Punkte von dem Lithiumatom Li(1) zu zwei Stickstoffatomen [N(1a) und N(2c)] und zu nur einem Kohlenstoffatom C(1) gefunden. Interessant ist die

Bindungssituation des Carbanions C(23) des Zwischenprodukts der Lithiierung (Abb.4.3), vor allem dass eine Wechselwirkung des Carbanions C(23) der *tert.*-Butylgruppe mit dem Proton H(18a) der nicht-lithiierten Amino-Einheit. Somit können die Beobachtungen, die durch das Heranziehen des CIPE-Konzepts gewonnen wurden, durch diese Elektronendichtetopologie unterstützt werden.

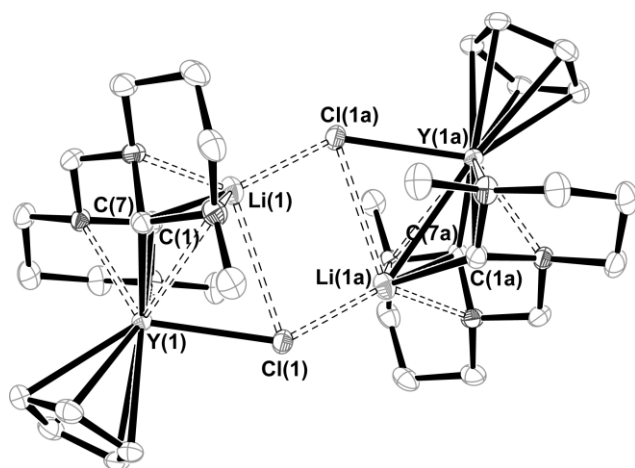
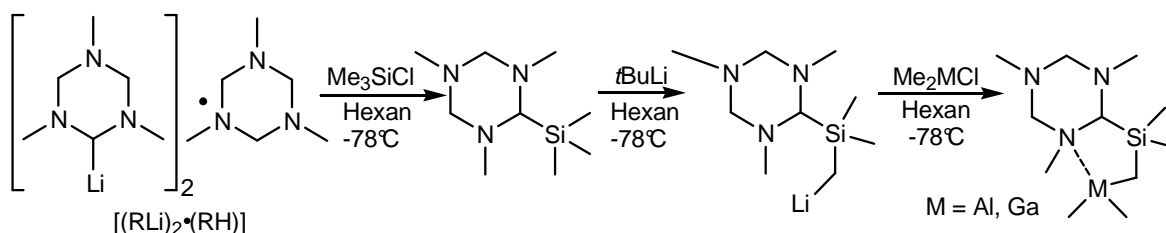


Abbildung 4.4

Die Reaktivität der Verbindung Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan wurde in einer Umsetzung mit zwei Äquivalenten [YCpCl<sub>2</sub>] getestet. Das Carbanion in dem entstehenden Produkt bindet an eine CpY-Einheit sowie an eine Lithiumchlorid-Einheit in einem dimeren zentrosymmetrischen Aggregat (Abb. 4.4).

Des Weiteren wurde im Laufe dieser Arbeit untersucht, inwieweit das Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan analog zu den 2-Lithio-1,3-dithianen als anionisches Acyl-Gruppen-Transferreagenz dienen kann und dabei den Vorteil gegenüber der klassischen COREY-SEEBACH-Methode hat, bei der Aufarbeitung ohne toxische Hg- oder Tl-Salze auszukommen. Da dies für die lithiierte TMTAC-Spezies bereits mit akzeptablen Ausbeuten gezeigt werden konnte, scheint die Untersuchung gerade deshalb interessant, da hier zwei Syntheseäquivalente eines Acylanions in einem Molekül vereint sind. Die Reaktivität verläuft wie erwartet, jedoch konnten bisher nur mäßige Ausbeuten (51 %) erreicht werden.

Die Umsetzung des lithiierten TMTAC, [(RLi)<sub>2</sub>·(RH)] (R = 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl), mit Chlortrimethylsilan ergab das (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan. Die silylierte Verbindung wurde mit *t*BuLi (Schema 4.4) zur Reaktion gebracht. Die Deprotonierung sollte aufgrund der Stabilisierung des entstehenden



Schema 4.4

Carbanionen durch die Trimethylsilylgruppe an der Methin-Position stattfinden. Es wird jedoch die Lithiierung der ebenfalls aktivierten Methylgruppen am Siliciumatom beobachtet (Schema 4.4).

Die weitere Umsetzung dieses Lithiumalkyls mit Dimethylerdmetallhalogeniden ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) ergaben Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium und Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl]-(dimethylsilyl)methyl]gallium (Abb. 4.5). Aus der Molekülstrukturanalyse der Produkte im Festkörper kann entnommen werden, dass über intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Aluminium- bzw. Galliumatom und dem Stickstoffatom ein Fünfring ausgebildet wird (Abb.

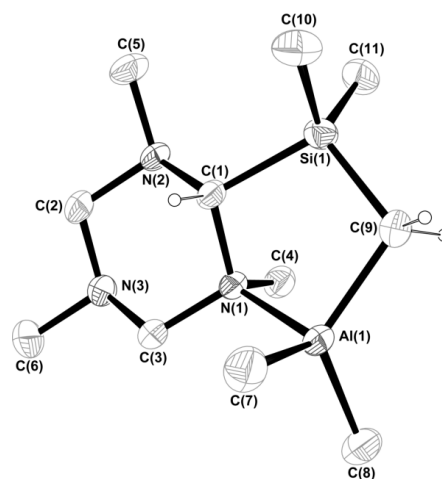


Abbildung 4.5

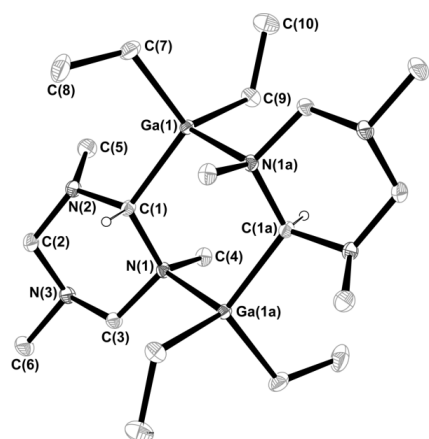


Abbildung 4.6

4.5).

Die Transformation der diamino-substituierten Carbanionen in andere Organoerdmetall-Verbindungen war ein weiteres Ziel im Rahmen dieser Arbeit. Dazu wurde das lithiierte TMTAC in einer Umsetzung mit Diethylaluminium- bzw. Diethylgalliumchlorid zur Reaktion gebracht. Das Produkt dimerisiert im Festkörper über intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu einem  $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Sechsring (Abb. 4.6).

Wie erwähnt entsteht bei der Lithiierung von TMTAC ein Addukt aus zwei deprotonierten und einer freien Einheit des TMTAC. Um eine vollständige Lithiierung des TMTAC zu erreichen, wurde auf mehreren Wegen versucht, die freie Einheit der TMTAC-Base zu entfernen. Eine Möglichkeit verläuft über einen Zinn-Lithium-Austausch, bei dem zuerst das Tetrabutylzinn-Derivat synthetisiert wurde und aus einer weiteren Lithiierung das vollständig deprotonierte TMTAC hervorgeht. Ein weiterer Zugang wurde durch die Umsetzungen des lithiierten TMTAC-Addukts mit Chlortrialkylsilanen geschaffen. Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass das

Trimethylsilyl-Derivat destillativ nicht von der freien TMTAC-Einheit abgetrennt werden konnte. Durch Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten an dem Siliciumatom wie Ethyl- oder Phenylgruppen konnten die vollständig silylierten Verbindungen (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethylsilan bzw. (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan erhalten werden.

Die Variation der Organometall-Basen war ein weiterer Teil dieser Arbeit. Anstelle der Lithiumalkyle sollten weitere Reagenzien auf ihre Reaktivität hin getestet werden. Dazu wurde zum einen das sehr reaktive Pentylatrium mit verschiedenen Heterocyclen zur Reaktion gebracht, wobei nur bei der Umsetzung mit TMTAC eine zur Reaktion mit Butyllithium analoge Deprotonierung an einer  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Einheit erzielt werden konnte.

Zum anderen wurde versucht, durch Reaktionen einiger N-Heterocyclen mit  $[\text{LiAlMe}_4]$  eine Metallierung zu erreichen. Jedoch konnte bei den Umsetzungen nur eine Komplexierung beobachtet werden, in Abb. 4.7 ist das entstandene Produkt bei der Reaktion von TMTAC mit  $[\text{LiAlMe}_4]$  dargestellt.

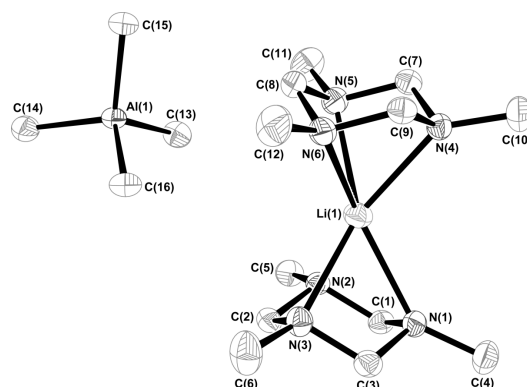


Abbildung 4.7

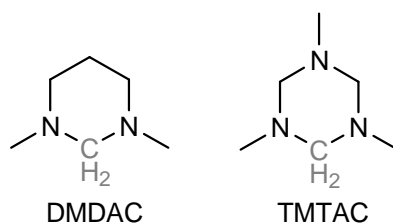
Die hier aufgeführten Ergebnisse stellen eine wichtige Grundlage für weitere Arbeiten auf dem Gebiet der diamino-funktionalisierten Carbanionen dar.

## 4.2 Summary

This work describes the synthesis of diamino-substituted carbanions. These  $\alpha$ -lithiated amines are powerful building blocks in many fields of chemical synthesis due to the facile introduction of nitrogen-functions.

Direct deprotonations of amines in  $\alpha$ -position are hampered due to destabilisation of the carbanions by the interaction with the lone pair electron density of the adjacent nitrogen atom. In most cases these important synthetic reagents are therefore only accessible by multi-step protocols for example *via* transmetallation or C–S bond cleavage.

In 2005 X. TIAN was able to synthesise the first diamino-substituted carbanion by direct lithiation of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) with butyllithium leading to  $[(\text{RLi})_2 \cdot (\text{RH})]$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl}$ ). This reactivity of the deprotonation of an endocyclic  $\text{NCH}_2\text{N}$  position could also be observed in the reaction of 1,3-dimethyl-1,3-diazacyclohexan (DMDAC) with butyllithium (Scheme 4.1).



Scheme 4.1

To research the regioselectivity of deprotonation other diamino-substituted heterocycle were investigated. The reaction of the smaller DMDAC-analogous cycle 1,3-dimethyl-

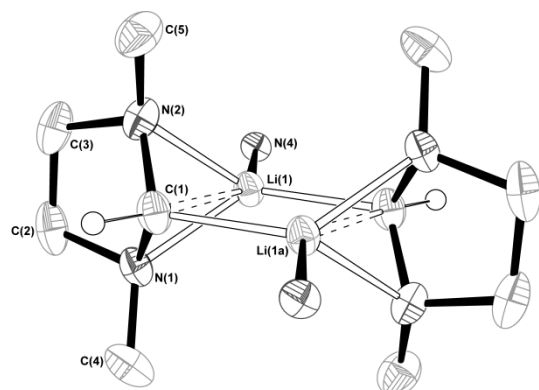


Figure 4.1

1,3-diazacyclopentane (DMDAP) with *t*BuLi proceeded in a very similar way to that of TMTAC under lithiation of the  $\text{NCH}_2\text{N}$  unit. The solid product contains an endless array of dimers (Figure 4.1) of the lithiated product linked by non-reacted DMDAP units.

The open-chain aminal *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMMDA) as well as the cyclic aminals TMTAC, DMDAC and DMDAP contain a  $\text{R}_2\text{C-NCH}_2\text{N-CR}_2$  unit. However, TMMDA is deprotonated selectively at the terminal methyl groups whereas the heterocycles are metallated at the endocyclic methylene groups. Quantum-chemical calculations of the modes of molecular vibrations have shown that it is the ring closure,



which prevents the exocyclic methyl groups in the ring-type amins from exerting a movement towards the carbanion in the pre-coordination complex. This hindrance is absent in the open-chain aminal TMDMA and therefore leads to a different region-selectivity of lithiation.

The bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methane contains ring and open-chain aminal units as well as terminal methyl groups bound to the aminal function (Scheme 4.2). Using *tert.*-butyllithium this compound was simultaneously lithiated at the two endocyclic aminal methylene units in a surprisingly high yield of 84%

(Figure 4.2). Thus it is not only a lithiation of a seemingly deactivated site, but obviously a preferred double lithiation, as experiments with lower concentrations of *t*BuLi gave the doubly lithiated compound and a remainder of non-deprotonated starting material. X-ray crystallographic and diffusion NMR studies have shown this compound to be dimeric in the solid state and in solution.

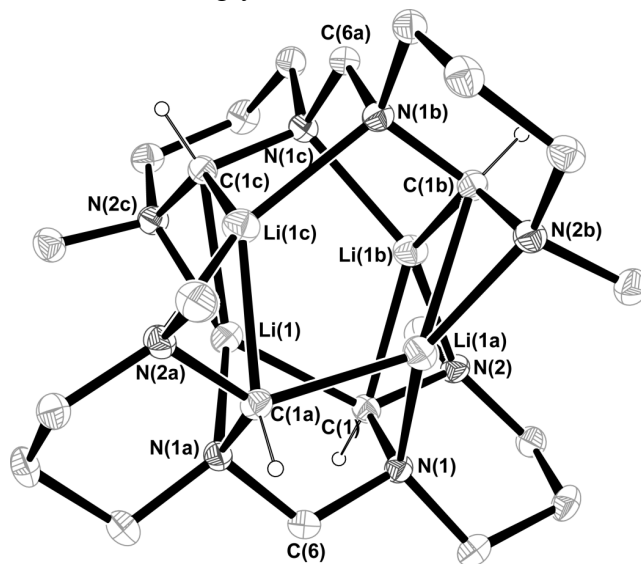
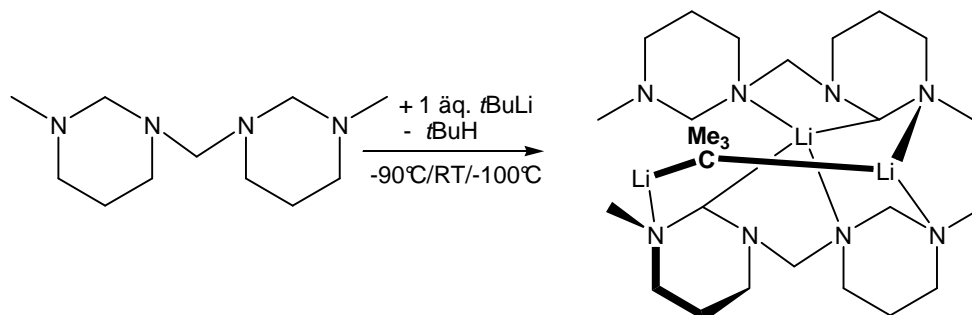


Figure 4.2

The obvious ease of the formation of bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methane raised the question, whether it might be possible to isolate intermediates in this process, which involves not less than four subsequent deprotonation steps. Treatment of bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)-methane with *tert.*-butyllithium at  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  in a 1:1 stoichiometry led to a partially lithiated product, an aggregate that contains two units of singly deprotonated substrate molecule and a non-reacted equivalent of the *tert.*-butyllithium unit (Scheme 4.3, Figure 4.3).



Scheme 4.3

The resulting proximity of one NCH<sub>2</sub>N proton and one carbanion of the lithiumalkyl (C(23)-H(18a) with 3.084(2) Å) helps in understanding the regiochemistry according to the complex-induced proximity effect (CIPE) concept.

A topology analysis of the electron densities of bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methane and the intermediate of this lithiation were under-

taken to get more information about the coordination geometry of the lithium atoms and the carbanions. The most striking feature of this charge density topology for the intermediate is, however, the finding of an atomic interaction line between the carbanion C(23) (*tert.*-butyl group) and the hydrogen atom H(18a) of that so far non-lithiated aminal unit, which was identified already by crystallography. The present work demonstrates that the concept of complex-induced proximity effect (CIPE) can be underlined and supported with topology features of the charge density. The concepts are complimentary in predicting and investigating basic metallation reactions like the  $\alpha$ -lithiation of amines.

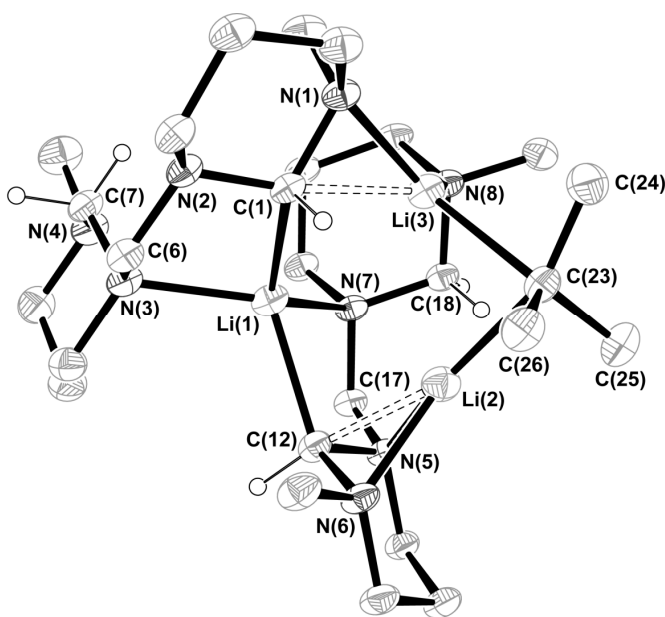


Figure 4.3

The reactivity of the bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methane was proven in a reaction with two equivalents of the rare-earth metal compound [YCpCl<sub>2</sub>]. The resulting product comprises a CpY unit bonded to the carbanion but also an unit of complexed lithium chloride in a totally dimeric centrosymmetric aggregate (Figure 4.4).

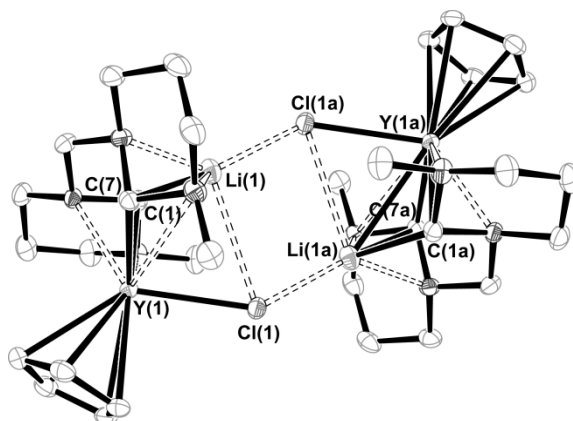
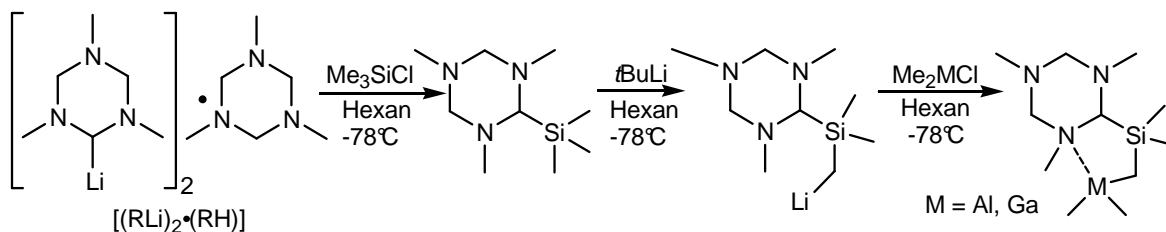


Figure 4.4

The reaction of lithiated TMTAC,  $[(\text{RLi})_2 \cdot (\text{RH})]$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-trimethyl-}2,4,6\text{-triazacyclohex-1-yl}$ ), with chlorotrimethylsilane in hexane in a stoichiometric ratio 1:2 was further proof of the lithiated position between two nitrogen atoms (Scheme 4.4).



Scheme 4.4

The silylated compound was reacted with  $t\text{BuLi}$  whereas the deprotonation occurs at one of the methyl groups bound to the silicon atom in contrast to the expectation to afford a silylated diamino-substituted carbanion with the silyl group serving as an activating group. Further reactions of this lithiated compound with

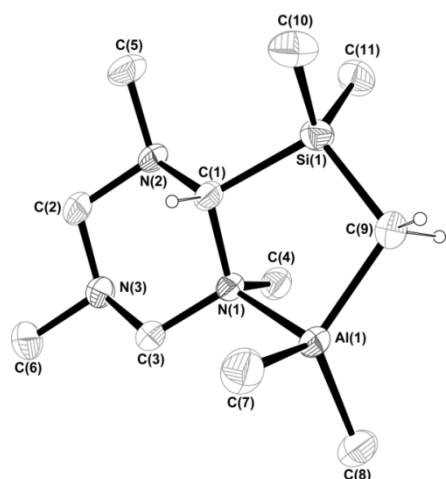


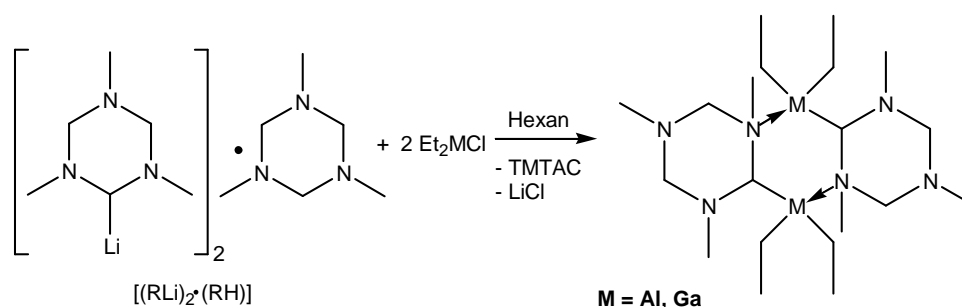
Figure 4.5

silylated diamino-substituted carbanion with the silyl group serving as an activating group. Further reactions of this lithiated compound with dimethylmetal chlorides  $(\text{Me}_2\text{MCl})_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) in hexane led to the formation of dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium and dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]dimethylgallium (Figure 4.5). Both compounds undergo intramolecular donor–acceptor bonding between a

nitrogen atom and the metal atom (Figure 4.5). This results in the formation of five-membered NCSiCM rings ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ).

Aminal-carbanions like lithiated TMTAC bonded to metals other than lithium could be interesting alternative reagents, due to modified reactivities and selectivities.

The aluminium and gallium compounds bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylaluminium] and bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium] (Figure 4.6) were prepared by reacting  $[(\text{RLi})_2 \cdot (\text{RH})]$  with the diethylmetal chlorides in



Scheme 4.5

hexane in a stoichiometric ratio 1:2 (Scheme 4.5). The reactions resulted in the formation of tricyclic compounds containing six-membered  $M_2C_2N_2$  rings ( $M = Al, Ga$ ).

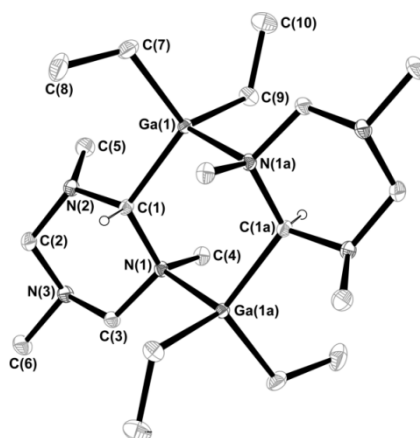


Figure 4.6

In search of alternative deprotonation reagents to the lithiumalkyls for the synthesis of lithio-carbanions with two nitrogen substituents, the reactions of TMTAC and DMDAP with lithium tetramethylaluminate were tried. It was found that  $[LiAlMe_4]$  is not able to deprotonate the N-heterocycles, the products are adducts as figure 4.7 shows exemplary for the reaction with TMTAC.

However another pathway to diamino-substituted carbanions could be established with the more reactive pentylsodium. Unexpectedly, it was found that it is not possible to deprotonate other N-heterocycles using this alkylsodium reagent than TMTAC. The deprotonation happened at the endocyclic methylene group as in the analogous reaction with a lithiumalkyl.

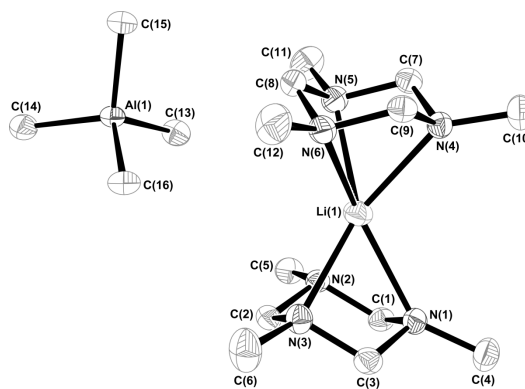


Figure 4.7

### 5.1 Analytische Methoden

In den folgenden Unterkapiteln werden die zur Charakterisierung der Verbindungen verwendeten Analysemethoden vorgestellt. Die röntgenographischen Methoden zur Bestimmung der Strukturen werden gesondert in einem Röntgenstrukturteil (S. 166 ff) behandelt.

#### 5.1.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte

- am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster mit Hilfe der Geräte AC 200 und Avance 400 der Firma BRUKER durch Irene Budde und Alexander Hepp,
- an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld an einem ARX 250, einem DRX 500 und einem Avance 600 (alle BRUKER) durch Gerd Lipinski, Peter Mester und Andreas Mix.

Die dabei verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Die entsprechenden Lösungsmittelpeaks dienten bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur Referenzierung.  $^{27}\text{Al}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden auf externe Standards referenziert.

#### 5.1.2 Elementaranalysen

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff erfolgte am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der WWU Münster mit Hilfe des Geräts VARIO EL III CHNS und in der Fakultät für Anorganische Chemie und Strukturchemie in Bielefeld mit dem Gerät LECO CHNS 932. Zur Durchführung von Elementaranalysen hydrolyse- und/oder oxidationsempfindlicher

Substanzen wurden die Proben in der Glove Box in speziellen Zinnkapseln versiegelt. Bei Verbindungen, die Silicium bzw. Aluminium enthalten, entsteht bei der Verbrennung Silicium- bzw. Aluminiumcarbid, wodurch die C-Werte deutlich niedriger gemessen werden.<sup>[109]</sup>

### 5.1.3 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren von flüssigen, sauerstoff- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen metallorganischen Substanzen erfolgte mit einem Spektrometer Prospect IR der Fa. MIDAC unter Gebrauch von KBr-Platten, die in der Glove Box präpariert wurden. Die Schwingungsbanden sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Für Intensitätsangaben wurden die gängigen Abkürzungen (vs = sehr stark, s = stark, br = breit, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter) verwendet.

### 5.1.4 Massenspektren

Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer des Typs MAT 212 (Fa. VARIAN) mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) aufgenommen.

### 5.1.5 Röntgenographische Strukturbestimmungen

Siehe hierzu den Röntgenstrukturteil S.166 ff.

### 5.1.6 Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen von Molekülgeometrien, deren Optimierung und Frequenzrechnungen, erfolgten mit dem Programm Gaussian 03.<sup>[136]</sup> Die Geometrie der Verbindungen wurde zunächst auf Hartree-Fock (HF) Niveau mit der B3LYP-Methode voroptimiert.<sup>[137]</sup> Auf dieser voroptimierten Geometrie basierend wurden weitere Geometrieoptimierungen mit DFT-Methoden vorgenommen (B3LYP-Funktional mit dem Basissatz 6-31++G\*\*). Die Optimierung der Übergangszustände wurden mit der STQN (Synchrononous Transit-Guided Quasi-Newton) Methode von Schlegel *et al.*<sup>[138]</sup> gesucht und die zugehörigen Geometrien durch Übergangszustandsoptimierung berechnet.

## 5.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in geeigneter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente von Sauerstoffspuren mittels BTS- Katalysator (Fa. BASF AG) befreiter und mit einem Molekularsieb (4 Å) getrockneter Stickstoff (5.0) oder Argon (4.6).

Zur Handhabung besonders luftempfindlicher Substanzen standen zwei Glove-Boxen der Firma BRAUN (Labmaster 130 und UNIlab) mit Argonatmosphäre zur Verfügung.

Die Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas gefüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden über Natrium, Natrium/Kalium-Legierung oder Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Inertgas aufbewahrt.<sup>[139]</sup>

## 5.3 Ausgangsverbindungen

Alle Ausgangsverbindungen, die nicht in den nachfolgenden Synthesevorschriften aufgeführt sind, wurden aus dem Handel (ACROS, ALDRICH, FLUKA, MERCK) bezogen und gegebenenfalls nach in der Literatur beschriebenen Verfahren getrocknet und gereinigt, oder sie standen bereits im Arbeitskreis zur Verfügung.

Dimethylaluminiumchlorid<sup>[140]</sup>

Diethylaluminiumchlorid<sup>[141]</sup>

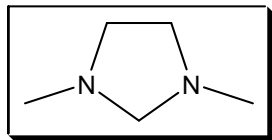
Diethylgalliumchlorid<sup>[142]</sup>

Di-*tert.*-butylgalliumchlorid<sup>[143]</sup>

Tri-*tert.*-butylgallium<sup>[144]</sup>

## 5.4 Synthese der Vorstufen

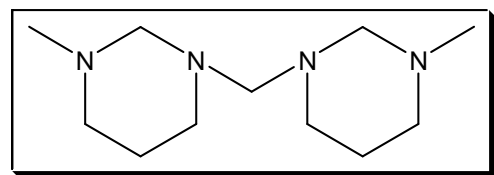
### 5.4.1 Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolin



Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von M. K. DENK.<sup>[145]</sup> Es werden 8.53 g (96.7 mmol) 1,3-Dimethylethylen-diamin in 60 mL Diethylether vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden langsam 2.92 g (97.3 mmol) Paraformaldehyd zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird filtriert und die wässrige Phase aus Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $K_2CO_3$  getrocknet und nach Filtration destilliert. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit bei 39 °C und 55 Torr erhalten.

<b>Formel:</b>	$C_5H_{12}N_2$
<b>Ausbeute:</b>	9.03 g (93 %, 90.2 mmol), Lit.: 92 %
<b>Molmasse:</b>	100.16 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	39 °C (55 Torr)
<b><math>^1H</math>-NMR (500 MHz, <math>CDCl_3</math>):</b>	$\delta$ = 2.12 (s, 6H, $NCH_3$ ), 2.53 (s, 4H, $CH_2CH_2$ ), 3.06 ppm (s, 2H, $NCH_2N$ )

### 5.4.2 Bis(3-dimethyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan



Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von F. G. RIDDELL.<sup>[146]</sup> Es werden 8.28 mL (80.0 mmol) 1-Methylpropylen-1,3-diamin in 100 mL dest. Wasser vorgelegt und nach Kühlung auf 0 °C langsam 9.72 mL einer Formaldehyd-Lösung (37 %-ig in  $H_2O$ , 120 mmol) zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird filtriert und die wässrige Phase aus Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über  $K_2CO_3$  getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird destilliert und als farblose Flüssigkeit bei 120 °C und 9 Torr (Lit.: 80 °C, 0.5 Torr) erhalten.

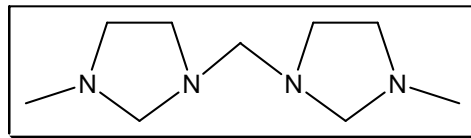
<b>Formel:</b>	$C_{11}H_{24}N_4$
<b>Ausbeute:</b>	6.87 g (81 %, 32.3 mmol)



<b>Molmasse:</b>	212.20 g/mol
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>):</b>	$\delta = 1.45$ (t, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), $1.98$ (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), $2.23/2.37$ (br, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), $2.93$ (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), $2.95$ ppm (br, 4H, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ )

### 5.4.3 Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan

Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von R. G. KOSTYANOVSKII.<sup>[147]</sup>

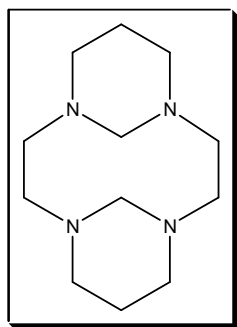


Zu einer Lösung aus *N*-Methylethylendiamin

(24.72 g, 333.5 mmol) in 110 mL Diethylether wird bei 0 °C unter stetigem Rühren Paraformaldehyd (10.01 g, 333.5 mmol) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird aus  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 40 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan wird bei 60 °C (0 Torr) (Lit.: 80 °C, 4 Torr) in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_4$
<b>Ausbeute:</b>	13.6 g (44 %, 73.8 mmol)
<b>Molmasse:</b>	184.17 g/mol
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>):</b>	$\delta = 2.16$ (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), $2.48$ und $2.81$ ( $2\times\text{t}$ , $2\times 4\text{H}$ , $^2J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), $3.30$ (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), $3.43$ ppm (s, 4H, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (125 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>):</b>	$\delta = 40.6$ ( $\text{NCH}_3$ ), $51.2$ und $54.4$ ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), $76.9$ ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), $77.3$ ppm ( $\text{H}_3\text{CNCH}_2\text{N}$ ).

#### 5.4.4 1,4,8,11-Tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan

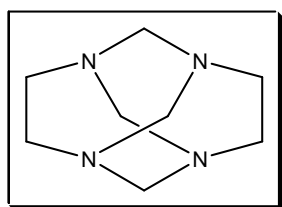


Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift von G. ROYAL.<sup>[148]</sup>

Zu einer wässrigen Lösung des Cyclams (1.0 g, 5.0 mmol) werden bei 0 °C schnell 2 Äquivalente Formaldehyd (0.9 mL, 10.0 mmol, 37 %-ig in H<sub>2</sub>O) gegeben, wobei sofort ein weißer Feststoff ausfällt. Nach 2 h Rühren wird filtriert, mit Wasser gewaschen und das Produkt unter reduziertem Druck getrocknet.

<b>Formel:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>
<b>Ausbeute:</b>	0.99 g (91 %, 4.38 mmol), Lit.: 88 %
<b>Molmasse:</b>	224.20 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):</b>	$\delta$ = 1.05 - 1.20 (m, 2H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 2.1 - 2.5 (m, 2H, $\beta$ -CH <sub>2</sub> ), 2.34 (d, 4H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ), 2.66 (td, 4H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ), 2.86 (d, 2H, NCH <sub>2</sub> N), 2.70 - 2.90 (m, 4 H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ), 3.10 (d, 4H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ), 5.41 (dt, 2H, NCH <sub>2</sub> N)

#### 5.4.5 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6.2.1.1]dodecan



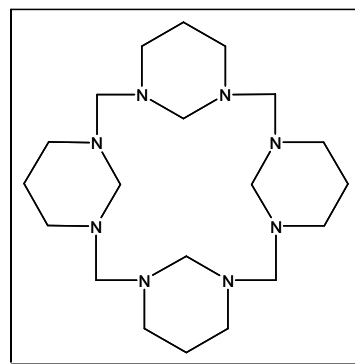
Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von R. J. J. SIMKINS.<sup>[149]</sup> Eine Lösung aus Ethylendiamin (6.7 mL, 6.0 g, 0.1 mol) und NaOH (1.6 g, 40 mmol) in 95 mL dest. Wasser wird bei 20 °C innerhalb von einer halben Stunde zu

einer rührenden Lösung aus Formaldehyd (37 %-ig in H<sub>2</sub>O, 16.2 mL, 17.6 g, 0.20 mol) in 10 mL dest. Wasser getropft. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Aceton gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

<b>Formel:</b>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>
<b>Ausbeute:</b>	7.48 g (89 %, 44.50 mmol), Lit.: 80 %
<b>Molmasse:</b>	168.14 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):</b>	$\delta$ = 3.26 (s, 8H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N), 3.99 ppm (s, 8H, NCH <sub>2</sub> N)

### 5.4.6 1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosan

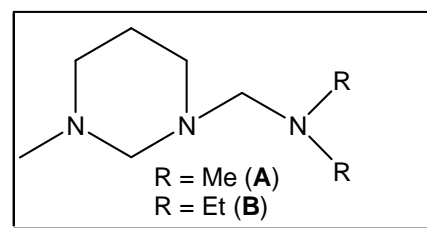
Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von F. G. RIDDELL.<sup>[150]</sup> Zu einer Lösung aus 1,3-Diaminopropan (4.20 mL, 3.71 g, 50.0 mmol) und NaOH (0.8 g, 20.0 mmol) in 100 mL dest. Wasser wird eine Lösung aus Formaldehyd (35 %-ig in H<sub>2</sub>O, 8.86 mL, 100 mmol) in 10 mL dest. Wasser getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, das dest. Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Aceton gewaschen und in Benzol umkristallisiert.



<b>Formel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub>
<b>Ausbeute:</b>	3.86 g (79 %, 9.85 mmol), Lit.: 75 %
<b>Molmasse:</b>	392.34 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ):	δ = 1.57 (br, 8H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.59 (br, 16H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.09 (br, 8H, NCH <sub>2</sub> N), 3.32 ppm (br, 8H, NCH <sub>2</sub> N)

### 5.4.7 1-Dimethyl-aminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (A) und 1-Diethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (B)

Die Darstellung von 1-Methyl-1,3-diazacyclohexan erfolgt nach einer Literaturvorschrift von G. PARRINELLO.<sup>[151]</sup> Methylaminopropylamin (52.0 mL, 503 mmol) wird zusammen mit einer Lösung aus NaOH (6.10 g, 153 mmol) in 20 mL dest. Wasser und



60 mL Toluol vorgelegt und bei -78 °C unter Rühren mit einer Lösung aus Formaldehyd (37 %-ig, 38.0 mL, 510.0 mmol) versetzt. Die Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend am Dean-Stark Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis keine Bildung von Wasser mehr festzustellen ist. Destillation bei 54 Torr liefert bei 52 °C das Produkt als farblose Flüssigkeit.

**A:** 1-Methyl-1,3-diazacyclohexan (11.04 g, 110.2 mmol) wird in Et<sub>2</sub>O (35 mL) aufgenommen. Zu dieser Lösung wird bei –78 °C Dimethylamin (9.00 mL, 133.8 mmol) einkondensiert. Nach Zugabe von Paraformaldehyd (3.31 g, 110.3 mmol) wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die wässrige Phase wird aus Et<sub>2</sub>O (2 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. 1-Dimethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan wird in Form einer farblosen Flüssigkeit bei 45 – 48 °C (1 Torr) erhalten. Die Nebenprodukte (Bis(3-dimethyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (Sdp. 120 °C bei 9 Torr) und TMMDA (Sdp. 85 °C)) konnten dabei abgetrennt werden.

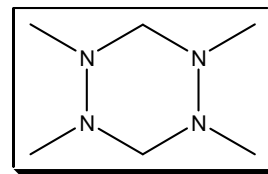
<b>Formel:</b>	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>
<b>Ausbeute:</b>	5.85 g (34 %, 37.2 mmol)
<b>Molmasse:</b>	157.16 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 1.54 (t, 2H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.09 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 2.10 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.13/2.44 (2×br, 2×2H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.02 (br, 2H, H <sub>3</sub> CNCH <sub>2</sub> N), 3.23 ppm (br, 2H, NCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 23.1 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 43.0 (NCH <sub>3</sub> ), 43.3 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 49.8/54.1 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 78.8 (H <sub>3</sub> CNCH <sub>2</sub> N), 83.3 ppm (NCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )

**B:** 1-Methyl-1,3-diazacyclohexan (18.34 g, 183.1 mmol) und Diethylamin (19.0 mL, 183.7 mmol) werden in Et<sub>2</sub>O (30 mL) aufgenommen und auf –78 °C gebracht. Eine Suspension aus Paraformaldehyd (5.51 g, 183.7 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird unter stetigem Rühren zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird aus Et<sub>2</sub>O (2 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. 1-Diethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan wird bei 57 - 61 °C (1 Torr) in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Nebenprodukte (Bis(3-dimethyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (Sdp. 120 °C bei 9 Torr) und Tetraethylmethylen-diamin (Sdp. 54 °C bei 8 Torr) konnten dabei abgetrennt werden.

<b>Formel:</b>	$C_{10}H_{23}N_3$
<b>Ausbeute:</b>	10.7 g (32 %, 58.0 mmol)
<b>Molmasse:</b>	185.28 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR</b> (500 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = 0.98$ (t, 6H, $NCH_2CH_3$ ), 1.50 (br, 2H, $NCH_2CH_2$ ), 2.06 (s, 3H, $NCH_3$ ), 2.31/2.57 (2×br, 2×2H, $NCH_2CH_2$ ), 2.57 (q, 4H, $NCH_2CH_3$ ), 3.15 (s, 2H, $H_3CNCH_2N$ ), 3.25 ppm (br, 2H, $NCH_2N-CH_2CH_3$ )
<b><math>^{13}C</math>-NMR</b> (125 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = 12.1/12.2$ ( $NCH_2CH_3$ ), 22.6 ( $NCH_2CH_2$ ), 42.8 ( $NCH_3$ ), 45.0/45.3 ( $NCH_2CH_3$ ), 49.4/55.4 ( $NCH_2-CH_2$ ), 73.7 ( $H_3CNCH_2N$ ), 75.6 ppm ( $NCH_2-NCH_2CH_3$ )

#### 5.4.8 1,2,4,5-Tetramethyl- 1,2,4,5-tetraazacyclohexan

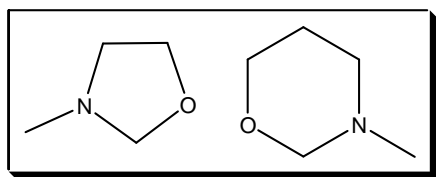
Die Darstellung erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von E. SCHMITZ.<sup>[152]</sup> Zu einer Lösung des *N,N'*-Dimethylhydrazins (10.0 g, 75.2 mmol) und NaOH (6.6 g) in dest. Wasser werden 6.16 mL Formaldehyd (37 %-ig in  $H_2O$ ,



76.0 mmol) gegeben. Nach Rühren über Nacht wird filtriert, über  $K_2CO_3$  getrocknet und das dest. Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird destilliert und als farblose Flüssigkeit bei 44 °C und 2 Torr (Lit. 58 – 60 °C, 11 Torr) erhalten.

<b>Formel:</b>	$C_6H_{16}N_4$
<b>Ausbeute:</b>	3.21 g (60 %, 22.3 mmol), Lit.: 58 %
<b>Molmasse:</b>	144.14 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR</b> (500 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = 2.38$ (s, 12H, $NCH_3$ ), 3.42 ppm (br, 4H, $NCH_2N$ )

### 5.4.9 1-Methyl-1,3-oxazolidine und 1-Methyl-1,3-perhydrooxazine



Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von G. LAMBERT.<sup>[153]</sup> Zu einer Lösung des 2-(Methylamino)ethanols bzw. 3-(Methylamino)propanols (8.00 mL, 7.51 g, 0.10 mol

bzw. 1.50 mL, 1.44 g, 16.2 mmol) in Benzol wird Paraformaldehyd (3.00 g, 0.10 mmol bzw. 0.49 g, 16.2 mmol) gegeben. Nach vier Stunden kochen unter Rückfluss ist aus der Suspension eine klare Lösung geworden. Das entstandene Wasser wird über einen Dean-Stark Wasserabscheider entfernt und das Produkt destillativ als klare Flüssigkeit bei 95 – 97 °C bzw. 120 °C (Lit.: 97 – 99 °C bzw. 124 – 126 °C) erhalten.

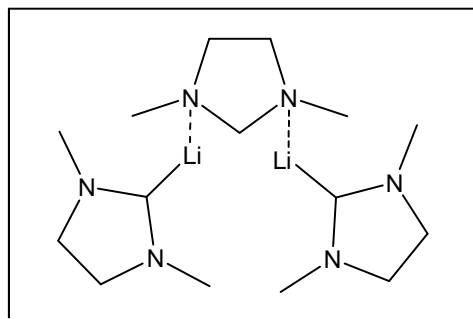
<b>Formel:</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO
<b>Ausbeute:</b>	3.98 g (46 %, 45.71 mmol)
<b>Molmasse:</b>	87.07 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ):	δ = 2.22 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 2.72 und 3.59 (2×t, 2×2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.02 ppm (s, 2H, NCH <sub>2</sub> O)

<b>Formel:</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO
<b>Ausbeute:</b>	0.78 g (48 %, 7.72 mmol)
<b>Molmasse:</b>	101.08 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ):	δ = 1.58 (t, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.24 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 2.65 und 3.64 (2×t, 2×2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.01 ppm (s, 2H, NCH <sub>2</sub> O)

## 5.5 Synthese der Zielverbindungen

### 5.5.1 Bis[2,5-dimethyl-2,5-diazacyclopent-1-yl]lithium]-(1,3-dimethyl-1,3-diazacyclopentan)-Addukt (2)

***t*BuLi:** Zu einer Lösung aus 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAP) (6.33 g, 63.2 mmol) in 40 mL Pentan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorsichtig eine Lösung aus *t*BuLi (1.7 M, 37.2 mL, 63.2 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt,

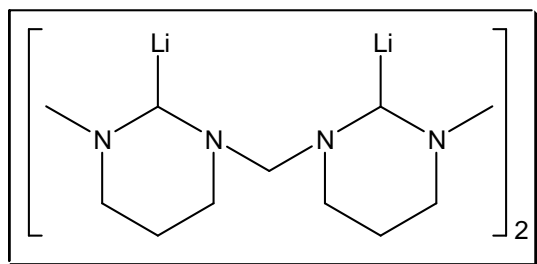


wobei das weiße Produkt ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand dreimal mit 10 mL Pentan gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Eine Kristallisation kann bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus dem klaren Filtrat erreicht werden.

***n*BuLi:** Zu einer Lösung aus *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 56.8 mL, 92.0 mmol) in 30 mL Pentan wird langsam bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclopentan (DMDAP) (9.11 g, 90.9 mmol) in 15 mL Pentan getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das weiße Produkt ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand dreimal mit 10 mL Pentan gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Li}_2\text{N}_6$		
<b>Ausbeute:</b>	8.21 g (58 %, 26.3 mmol)		
<b>Molmasse:</b>	312.32 g/mol		
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500 MHz, <math>\text{d}_8</math>-THF):</b>	$\delta = 2.26$ (s, 2H, LiCH), 2.28 (s, 12H, LiCNCH <sub>3</sub> ), 2.82 ppm (br, 8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); freie DMDAP-Einheit: 2.65 (s, 6H, NCH <sub>3</sub> ), 2.74 (br, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.18 ppm (s, 2H, NCH <sub>2</sub> N)		
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math> (125MHz, <math>\text{d}_8</math>-THF):</b>	$\delta = 40.3$ (LiCNCH <sub>3</sub> ), 54.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 80.1 ppm (LiCH); freie DMDAP-Einheit: 41.0 (NCH <sub>3</sub> ), 59.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 97.7 ppm (NCH <sub>2</sub> N)		
<b><math>^7\text{Li-NMR}</math> (194 MHz, <math>\text{d}_8</math>-THF):</b>	$\delta = 0.26$ ppm		
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet:	C 57.68	H 10.97 N 26.91
	gefunden:	C 57.63	H 10.70 N 26.91

### 5.5.2 Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (3)



***n*BuLi:** Zu einer Lösung aus *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 22.0 mL, 35.0 mmol) wird bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (3.62 g, 17.1 mmol) in Pentan (20 mL)

gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, wobei nach 8 h das weiße Produkt ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 5\text{ mL}$ ) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

***t*BuLi:** Eine Lösung aus Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (3.62 g, 17.1 mmol) in 20 mL Pentan wird langsam bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung aus *t*BuLi (1.7 M, 10.1 mL, 17.1 mmol) in 10 mL Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wird 10 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 5\text{ mL}$ ) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Aus dem klaren Filtrat wachsen bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach einem Tag Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

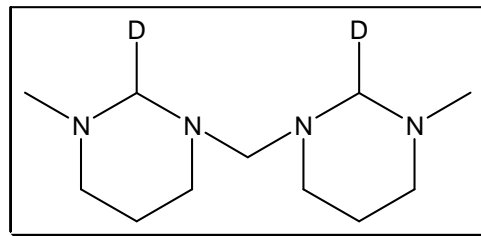
<b>Formel:</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Li}_2\text{N}_4$
<b>Ausbeute:</b>	3.23 g (84 %, 14.4 mmol)
<b>Molmasse:</b>	224.21 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (600 MHz, $d_8$ -Tol):	$\delta = 1.26$ (s, 2H, LiCH), 1.18 (m, 2H, NCH(ax) $_2$ CH $_2$ ), 2.76 (m, 2H, NCH(eq) $_2$ CH $_2$ ), 1.35 (m, 2H, NCH(ax) $_2$ CH $_2$ ), 3.02 (m, 2H, NCH(eq) $_2$ CH $_2$ ), 1.45 (m, 2H, CH $_2$ CH(ax) $_2$ CH $_2$ ), 2.03 (m, 2H, CH $_2$ CH(ax) $_2$ CH $_2$ ), 2.27 (s, 6H, NCH $_3$ ), 2.61 ppm (s, 2H, NCH $_2$ N)
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (150 MHz, $d_8$ -Tol):	$\delta = 26.3$ (CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 46.0 (NCH $_3$ ), 55.2 und 58.6 (NCH $_2$ CH $_2$ ), 85.3 (NCH $_2$ N), 91.8 ppm (br, LiCH)
<b><math>^7\text{Li}</math>-NMR</b> (194 MHz, $d_8$ -Tol):	0.98 ppm
<b>Diffusions-NMR</b> ( $d_8$ -Tol, 295 K):	Diffusionskoeffizient: $9.047 \times 10^{-10}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$



<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet:	C 58.93	H 9.89	N 24.99
	gefunden:	C 59.09	H 9.64	N 24.87

### 5.5.3 Bis(2-deuterio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan

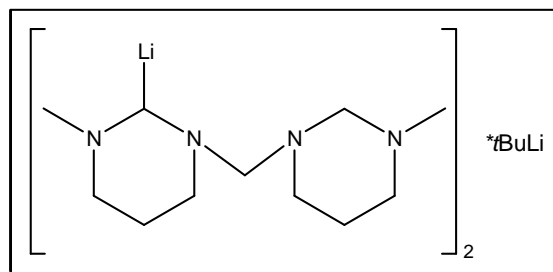
Zur weiteren Verifizierung der Position, an der die Lithiierung stattgefunden hat, wird die Suspension von Verbindung **3** (60 mg, 0.27 mmol) in Pentan langsam bei 0 °C mit D<sub>2</sub>O hydrolisiert. Die Reaktionsmischung wird 30 Min. gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde bei 50 °C wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel entfernt.



<b>Formel:</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> D <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
<b>Molmasse:</b>	214.21 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> ):	δ = 1.64 (br, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.17 (s, 6H, NCH <sub>3</sub> ), 2.48 (br, 8H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.11 (s, 2H, CHD), 3.68 ppm (s, 2H, NCH <sub>2</sub> N)
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> ):	δ = 23.4 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 43.0 (NCH <sub>3</sub> ), 49.7 und 55.1 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 74.7 (NCH <sub>2</sub> N), 75.6 ppm (t, CHD, <sup>1</sup> J <sub>C,D</sub> = 21.7 Hz)

### 5.5.4 Zwischenprodukt der Lithiierung von Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (**4**)

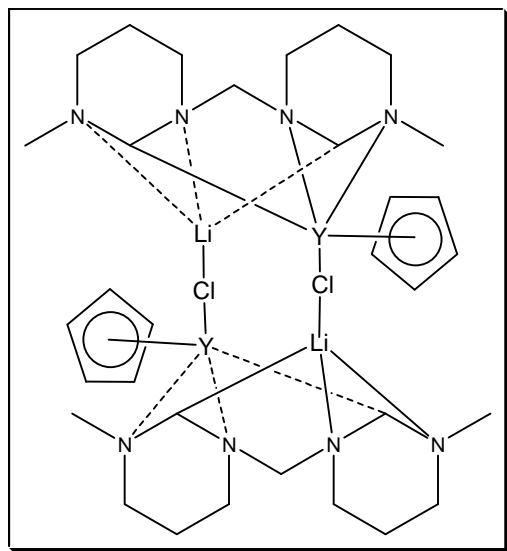
Zu einer Lösung aus *t*BuLi (1.7 M in Pentan, 11.8 mL, 20.0 mmol) wird bei –90 °C tropfenweise eine Lösung aus Bis(3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan (4.25 g, 20.0 mmol) in Hexan (30 mL)



getropft. Ein weißer Niederschlag fällt aus, der bei Raumtemperatur wieder in Lösung geht. Es wird vorsichtig auf –100 °C gekühlt und anschließend bei –78 °C gelagert. Nach einem Tag wachsen farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

<b>Formel:</b>	$C_{26}H_{55}N_8Li_3$
<b>Ausbeute:</b>	4.32 g (43 %, 8.60 mmol)
<b>Molmasse:</b>	500.51 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR (500 MHz, <math>d_8</math>-THF):</b>	$\delta$ = 0.91/0.93 (s, 2H, LiCH), 1.40 - 1.59 (m, 16H, $CH_2CH_2CH_2$ ), 2.13 (s, 9H, $tBuLi$ ), 2.20 (s, 12H, $NCH_3$ ), 2.41/2.60/2.69/3.00 (br, 4H, $NCH_2CH_2$ ), 3.16 (br, 4H, $NCH_2N$ ), 3.23 ppm (s, 4H, $NCH_2NCH_3$ )
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR (125 MHz, <math>d_8</math>-THF):</b>	$\delta$ = 22.5 ( $Me_3CLi$ ), 22.6/27.6 ( $CH_2CH_2CH_2$ ), 42.2 ( $CH_3CLi$ ), 47.3 ( $NCH_3$ ), 49.3/52.6 und 55.3/59.1 ( $NCH_2CH_2$ ), 73.6 ( $NCH_2N$ ), 75.5 ( $NCH_2NCH_3$ ), 93.1 ppm (br, LiCH)
<b><math>^7Li</math>-NMR (194 MHz, <math>d_8</math>-THF):</b>	1.01 ppm

### 5.5.5 Synthese des Yttrium-Derivates 5



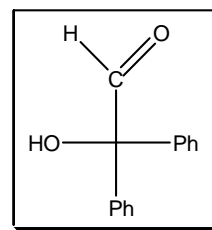
56 mg der Verbindung **3** (0.25 mmol) werden in der Glovebox in 12 mL Toluol vorgelegt. Zu der farblosen klaren Lösung werden innerhalb von fünf Minuten 110 mg  $[YCl_2Cp \cdot 3THF]$  (0.25 mmol) gegeben. Die entstandene Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Pentan überschichtet. Das Produkt kristallisiert in Form kleiner Rauten.

<b>Formel:</b>	$C_{32}H_{54}C_{12}Li_2N_8Y_2$
<b>Ausbeute:</b>	26.4 mg (0.03 mmol, 13 %)
<b>Molmasse:</b>	813.43 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR (600 MHz, <math>d_8</math>-THF):</b>	$\delta$ = 1.79 (s, 2H, LiCH), 1.83 (s, 2H, YCH), 2.33 (s, 6H, $NCH_3$ ), 2.41 (s, 6H, $NCH_3$ ), 2.61 (br, 2H, $NCH(ax)_2N$ ), 3.17 (br, 2H, $NCH(eq)_2N$ ), 1.70 (m, 2H, $CH_2CH(ax)_2CH_2$ ), 2.07 (m, 2H,

	CH <sub>2</sub> CH(eq) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.85 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.50 (m, 4H, NCH(ax) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.58 (m, 2H, NCH(ax) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.87 (m, 2H, NCH(ax) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.71 (m, 2H, NCH(eq) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.07 (m, 2H, NCH(eq) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.85 (m, 4H, NCH(eq) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.22 ppm (s, 10H, Cp)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (151 MHz, d <sub>8</sub> -THF):	δ = 22.5 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 26.2 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 42.2 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 45.5 (NCH <sub>3</sub> ), 45.7 (NCH <sub>3</sub> ), 49.3 (NCH <sub>2</sub> N), 50.5 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 52.5 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 55.3 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 55.8 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 58.8 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 73.6 (NCH <sub>2</sub> N), 75.5 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 77.4 (NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 85.1 (d, J = 7.8 Hz, YC), 92.3 (LiC), 109.8 ppm (Cp)
<sup>7</sup> Li-NMR (194 MHz, d <sub>8</sub> -THF):	δ = -0.07 ppm
Elementaranalyse:	berechnet C 47.25 H 6.69 N 13.78
	gefunden: C 47.34 H 6.66 N 13.55

### 5.5.6 Umsetzung der Verbindung 3 mit Benzophenon und anschließende saure Aufarbeitung zum Hydroxydiphenylacetaldehyd

Zu einer Suspension von Verbindung **3** (4.48 g, 20.0 mmol) in 20 mL Hexan wird bei 0 °C eine Lösung aus Benzophenon (7.28 g, 40.0 mmol) in 20 mL in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Bei 0 °C werden 30 mL Wasser hinzu gegeben und nach 4 h Rühren das

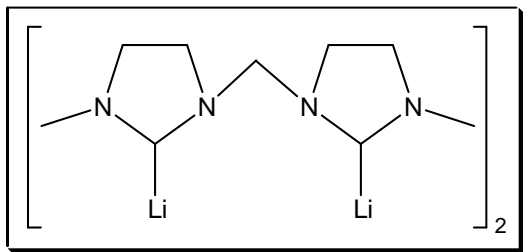


Zweiphasengemisch filtriert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen werden vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein oranges, zähes Öl (6.60 g, 11.6 mmol), das wieder in 15 mL Diethylether aufgenommen und bei 0 °C tropfenweise mit 2 M Salzsäure (9.10 mL, 18.1 mmol) umgesetzt wird. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 10 mL

Diethylether gewaschen und die vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein weißlich-gelber Feststoff.

<b>Formel:</b>	$C_{14}H_{12}O_2$
<b>Ausbeute:</b>	4.32 g (51 %, 20.3 mmol)
<b>Molmasse:</b>	212.24 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR</b> (500 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta$ = 4.30 (br, 1H, COH), 6.97 - 7.76 (m, Ph-H), 9.55 ppm (s, 1H, CHO)
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta$ = 83.4 (COH), 127.5/128.8/129.2/130.2/132.1 (Ph-C), 198.2 ppm (CHO)
<b>GC-MS:</b>	9:39 min; $m/z$ = 213 ( $M^+$ ), 195 ( $M^+ - H_2O$ ), 167 ( $M^+ - H_2O - CHO$ ), 77 ( $M^+ - H_2O - CHO - C-Ph$ )

### 5.5.7 Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan



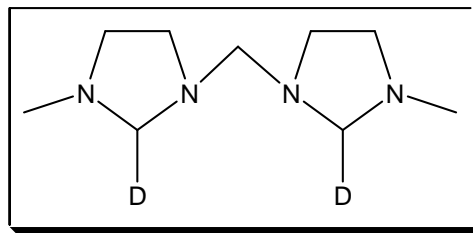
Zu einer Lösung aus *t*BuLi (1.7 M in Hexan, 8.8 mL, 15 mmol) wird bei  $-78^\circ C$  tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus Bis(3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan (2.76 g, 15.0 mmol) in Pentan (20 mL)

gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, wobei nach 10 h das weiße Produkt ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 5$  mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Wegen der schlechten Löslichkeit des Produkts wird es in einem weiteren Experiment mit  $D_2O$  umgesetzt (siehe 5.5.8).

<b>Formel:</b>	$C_9H_{18}N_4Li_2$
<b>Ausbeute:</b>	2.26 g (77 %, 11.5 mmol)
<b>Molmasse:</b>	196.11 g/mol

### 5.5.8 Bis(2-deuterio-3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan (6)

Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan (1.73 g, 8.80 mmol) wird in Pentan (20 mL) aufgenommen und auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu der gelben Suspension wird langsam  $\text{D}_2\text{O}$  (1.0 mL, 55.4 mmol) getropft. Es entsteht ein farbloser

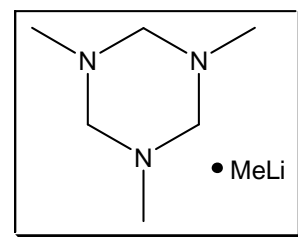


Feststoff, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird destilliert und Bis(2-deutero-3-methyl-1,3-diazacyclopent-1-yl)methan in Form eines blass gelben Öls erhalten.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{D}_2\text{N}_4$
<b>Molmasse:</b>	186.26 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 2.16$ (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), 2.48 (t, 2H, $\text{CHD}$ , $^2J_{\text{H,D}} = 3.8$ Hz), 2.49/2.80 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz), 3.11 (s, 2H,), 3.68 ppm (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 43.0$ ( $\text{NCH}_3$ ), 49.7 und 55.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 76.3 (t, $\text{CHD}$ , $^1J_{\text{C,D}} = 22.3$ Hz), 76.7 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )

### 5.5.9 MeLi·TMTAC-Addukt (7)

Zu einer Lösung aus 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (3.30 mL, 3.00 g, 23.2 mmol) in 10 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus Methyllithium (1.6 M in Ether, 14.5 mL, 23.2 mmol) getropft. Man lässt die Reaktionsmischung innerhalb von 12 h unter Rühren auf

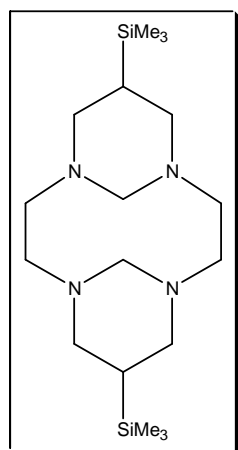


Raumtemperatur erwärmen. Währenddessen fällt das weiße, pyrophore Produkt aus. Nach Filtration wird der Rückstand mit Hexan ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Aus dem klaren Filtrat können bei  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Li}$
<b>Ausbeute:</b>	3.34 g (95 %, 22.1 mmol)
<b>Molmasse:</b>	151.17 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.50$ (br, 3H, $\text{LiCH}_3$ ), 2.14 (s, 9H, $\text{NCH}_3$ ),

	3.06 ppm (br, 6H, NCH <sub>2</sub> N)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 5.0 (LiCH <sub>3</sub> ), 40.3 (NCH <sub>3</sub> ), 77.6 ppm (NCH <sub>2</sub> N)
Elementaranalyse:	berechnet: C 55.57 H 12.08 N 26.51
	gefunden: C 54.79 H 11.83 N 26.14

### 5.5.10 6,13-Bis(trimethylsilyl)-1,4,8,11-tetraazatricyclo[9.3.1.1]-hexadecan



Zu einer Lösung aus 1,4,8,11-Tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan (0.94 g, 2.80 mmol) in 35 mL Hexan wird bei –78 °C vorsichtig eine Lösung von *t*BuLi (1.5 M in Hexan, 5.6 mmol, 8.4 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit Hexan (3 × 5 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

#### 6,13-Bis(lithio)-1,4,8,11-tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan

Formel:	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Li <sub>2</sub>
Ausbeute:	0.73 g (74 %, 3.10 mmol)
Molmasse:	236.22 g/mol
<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, d <sub>8</sub> -THF):	δ = 0.90 (s, 2H, LiCH), 2.35 (d, 4H, α-CH <sub>2</sub> ), 2.59 (td, 4H, α-CH <sub>2</sub> ), 2.78 - 2.81 (m, 4H, α-CH <sub>2</sub> ), 2.82 (d, 2H, NCH <sub>2</sub> N), 3.10 (d, 4H, α-CH <sub>2</sub> ), 5.46 ppm (dt, 2H, NCH <sub>2</sub> N)
<sup>7</sup> Li-NMR (130 MHz, d <sub>8</sub> -THF):	δ = 0.34 ppm

Zu einer Suspension des Produkts (0.50 g, 2.10 mmol) in 15 mL Hexan wird bei –78 °C langsam Chlortrimethylsilan (0.55 mL, 4.20 mmol) getropft. Die entstandene Suspension wird über Nacht gerührt, anschließend filtriert und zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

**6,13-Bis(trimethylsilyl)-1,4,8,11-tetraazatricyclo[9.3.1.1]hexadecan**

<b>Formel:</b>	$C_{18}H_{40}N_4Si_2$
<b>Ausbeute:</b>	0.45 g (58 %, 1.23 mmol)
<b>Molmasse:</b>	368.28 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR (500 MHz, <math>C_6D_6</math>):</b>	$\delta$ = 0.18 (s, 18H, $SiCH_3$ ), 0.97 (s, 2H, $SiCH$ ), 2.25 (d, 4H, $\alpha-CH_2$ ), 2.52 (td, 4H, $\alpha-CH_2$ ), 2.64 (m, 4H, $\alpha-CH_2$ ), 2.91 (d, 2H, $NCH_2N$ ), 3.07 (d, 4H, $\alpha-CH_2$ ), 5.56 ppm (dt, 2H, $NCH_2N$ )
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR (125 MHz, <math>C_6D_6</math>):</b>	$\delta$ = -0.32 ( $SiCH_3$ ), 53.8 ( $\alpha-CH_2$ ), 58.4 ( $SiCH$ ), 59.6 ( $\alpha-CH_2$ ), 69.3 ppm ( $NCH_2N$ )
<b><math>^{29}Si</math>-NMR (130 MHz, <math>C_6D_6</math>):</b>	$\delta$ = -0.23 ppm

**5.5.11 Lithiierungsversuche des 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6,2,1,1]dodecans**

Zu einer röhrenden Lösung aus *t*BuLi (1.7 M in Hexan, 11.8 mL, 20.0 mmol) in 30 mL Hexan wird bei -50 °C eine Lösung des 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6,2,1,1]dodecans (2.79 g, 19.4 mmol) in Hexan getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird filtriert, zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen und der entstandene Feststoff im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat kristallisieren nach einem Tag bei 4 °C Kristalle, die durch NMR-Spektroskopie als das Edukt 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[6,2,1,1]dodecan identifiziert werden können. Die Reaktionstemperatur und Lösungsmittel werden variiert, jedoch bleibt die Lithiierung erfolglos.

**5.5.12 Lithiierungsversuch des 1-Dimethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexans (A) und 1-Diethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexans (B)**

1-Dimethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (**A**) (3.54 g, 22.5 mmol) bzw. 1-Diethylaminomethyl-3-methyl-1,3-diazacyclohexan (**B**) (3.64 g, 18.3 mmol) wird in Hexan (30 mL) vorgelegt und auf -78 °C gebracht. Unter stetigem Rühren wird *t*BuLi (1.6 M in Hexan, 15.6 mL, 25.0 mmol bzw. 11.9 mL, 19.0 mmol) langsam zugetropft. Es

bleibt zunächst eine farblose Lösung, aus der nach 30 Min. rühren in der Kälte ein farbloser Feststoff ausfällt. Es wird kalt filtriert und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet, woraufhin eine leichte Gelbfärbung des Feststoffes festzustellen ist. Es wird erneut gekühlt und das Produkt in der Kälte vom Lösungsmittel befreit. Da der erhaltene Feststoff bei Raumtemperatur instabil ist, wird er bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  im Überschuss versetzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Lithiierung von **A** ist nicht eindeutig interpretierbar.

**$^1\text{H}$ -NMR für die deuterierte Verbindung B** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.59$  (t, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.15 (t, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.66 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.10 (q, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.24 (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.82 (br, 2H,  $\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.80 (s, 1H,  $\text{NCDHN}$ )

### 5.5.13 Lithiierungsversuche des 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraazacyclohexans

Zu einer rührenden Lösung des 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,5-tetraazacyclohexans (2.79 g, 19.4 mmol) in 30 mL Hexan wird bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$   $n\text{BuLi}$  (1.6 M in Hexan, 12.5 mL, 20.0 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird filtriert, zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen und der entstandene Feststoff im Vakuum getrocknet. Das  $^1\text{H}$ - sowie das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum sind nicht interpretierbar. Die Reaktionstemperatur und Lösungsmittel wurden variiert. Eine weitere Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid liefert keine aussagekräftigen Ergebnisse.

### 5.5.14 Lithiierungsversuche des 1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosans

Zu einer Suspension aus 1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosan (4.95 g, 12.6 mmol) in 40 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren tropfenweise eine Lösung aus  $t\text{BuLi}$  (1.7 M in Hexan, 7.5 mL, 12.6 mmol) getropft. Man lässt die Reaktionsmischung innerhalb von 12 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit Hexan ( $2 \times 10\text{ mL}$ ) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die NMR-Spektren zeigen nur die Signale des Eduktes. Wegen der schlechten Löslichkeit des



1,3,7,9,13,15,19,21-Octaazapentacyclo[19,3,1,1,1,1]octeicosans wird das Lösungsmittel variiert (Ether, THF), doch auch diese Änderungen der Reaktionsführung bleiben erfolglos.

### 5.5.15 Versuche der direkten Lithiierung von O-Heterocyclen wie 1,3-Dioxan und 1,3-Dioxolan

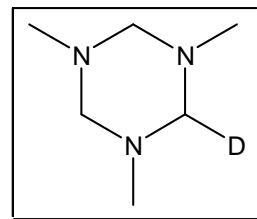
Zu einer Lösung von 1,3-Dioxolan (1.4 mL, 20 mmol) in 15 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam *t*BuLi (1.5 M, 13.4 mL, 20.0 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das weiße Produkt ausfällt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand dreimal mit 5 mL Hexan gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Die NMR-Spektren sind nicht interpretierbar. Das Lösungsmittel, die Temperatur, die Ansatzgröße, das Lithiumalkyl und die Vorlage des Eduktes werden variiert. Auch die Umsetzung von *t*BuLi mit 1,3-Dioxan bleibt erfolglos.

### 5.5.16 Versuchte Lithiierung von N/O-Heterocyclen wie 1-Methyl-1,3-oxazolidin und 1-Methyl-1,3-perhydrooxazin

Zu einer Lösung aus *t*BuLi (1.7 M in Pentan, 23.6 mL, 40.0 mmol) in 20 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorsichtig eine Lösung aus 1-Methyl-1,3-oxazolidin (3.48 g, 40.0 mmol) in 20 mL Hexan getropft. Da kein Feststoff ausfällt, wird das Lösungsmittel abkondensiert und vom zurückbleibenden Öl ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, welches nicht interpretierbar ist. Eine Veränderung der Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Lithiumalkyl, Lösungsmittel) führt ebenfalls zu keinen aussagekräftigen NMR-Spektren. Eine analoge Reaktionsführung wird für das 1-Methyl-1,3-perhydrooxazin angewandt.

### 5.5.17 Darstellung von Na-TMTAC (8) und deuteriertem TMTAC

Zu einer feinen Suspension von Natrium (1.38 g, 60.0 mmol) in 150 mL Octan wird tropfenweise bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb einer Stunde eine Lösung aus 1-Chlorpentan (3.62 mL, 30.0 mmol) in 10 mL Octan getropft und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das entstandene Pentylnatrium *in situ* bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung aus TMTAC (4.38 mL, 30.0 mmol) in 10 mL Octan



umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird filtriert und zweimal mit 20 mL Octan gewaschen. Zurück bleibt ein beige-farbener Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts wird in einem weiteren Reaktionsschritt Verbindung **8** bei 0 °C in Hexan mit D<sub>2</sub>O (0.6 mL, 30 mmol) gequenchet, um anhand einer <sup>13</sup>C-<sup>2</sup>D Kopplung in einem NMR-Spektrum die Position der Deprotonierung zu lokalisieren.

<b>Formel:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> DN <sub>3</sub>
<b>Molmasse:</b>	130.13 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 2.14 (s, 9H, NCH <sub>3</sub> ), 3.05 (br, 5H, NCH <sub>2</sub> N), 3.23 ppm (br, 1H, CHD)
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 40.4 (s, NCH <sub>3</sub> ), 77.2 (t, CHD, <sup>1</sup> J <sub>H,D</sub> = 21.8 Hz), 77.6 ppm (NCH <sub>2</sub> N)

### 5.5.18 Darstellung von Aluminiumtetramethylithium

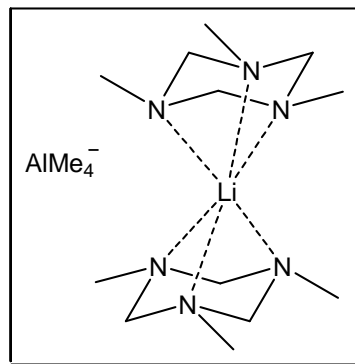
Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift von J. YAMAMOTO.<sup>[154]</sup>

1.44 g (20.0 mmol) Trimethylaluminium werden in Diethylether bei -78 °C mit 12.5 mL (20.0 mmol, 1.6 M in Diethylether) Methyllithium versetzt. Die klare Lösung wird beim Auftauen auf Raumtemperatur langsam trüb und ein weißer Feststoff fällt aus. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel und der Überschuss an Trimethylaluminium entfernt und der Rückstand bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

<b>Formel:</b>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> AlLi
<b>Ausbeute:</b>	1.78 g (95 %, 19.0 mmol)
<b>Molmasse:</b>	94.08 g/mol
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = -0.37 ppm (s, 12 H, Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )
<b><sup>7</sup>Li-NMR</b> (194 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = -0.09 ppm
<b><sup>27</sup>Al-NMR</b> (130 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 153 ppm (ν <sub>1/2</sub> = 330 Hz)

### 5.5.19 $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{TMTAC}$ -Addukt (9)

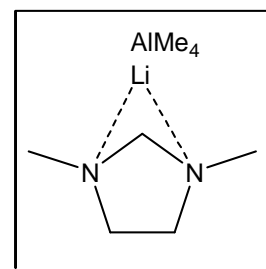
Zu einer Suspension von  $\text{LiAlMe}_4$  (420 mg, 4.22 mmol) in 10 mL Hexan wird langsam bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von TMTAC (0.59 mL, 540 mg, 4.22 mmol) in 5 mL Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird 2 h bei  $80^\circ\text{C}$  refluxiert und filtriert. Das Produkt wird als kristalliner Feststoff gewonnen, der im Hochvakuum getrocknet wird. Im klaren Filtrat entstehen nach 2 Tagen bei  $4^\circ\text{C}$  Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



<b>Formel:</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{AlLiN}_6$			
<b>Ausbeute:</b>	590 mg (43 %, 1.81 mmol)			
<b>Molmasse:</b>	325.34 g/mol			
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.33$ (s, 12H, $\text{AlMe}_4^-$ ), $1.65$ (s, 9H, $\text{NCH}_3$ ), $1.69/2.93$ (d, 6H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz)			
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -5.9$ ( $\text{AlMe}_4^-$ ), $38.3$ ( $\text{NCH}_3$ ), $76.8$ ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )			
<b><math>^7\text{Li}</math>-NMR</b> (194 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.18$ ppm			
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (130 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 154$ ppm ( $\nu_{1/2} = 140$ Hz)			
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet:	C 54.52	H 12.01	N 23.84
	gefunden:	C 53.97	H 11.78	N 23.11

### 5.5.20 $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{DMDAP}$ -Addukt

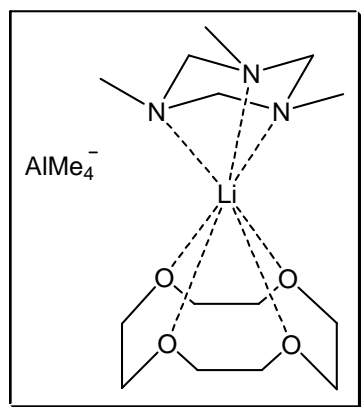
Zu einer Suspension von  $\text{LiAlMe}_4$  (940 mg, 10.0 mmol) in 10 mL Hexan wird langsam bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von DMDAP (1.0 g, 10 mmol) in 5 mL Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird 2 h bei  $80^\circ\text{C}$  refluxiert und filtriert. Das Produkt wird als kristalliner Feststoff gewonnen, der im Hochvakuum getrocknet wird.



<b>Formel:</b>	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{AlLiN}_2$
----------------	---

<b>Ausbeute:</b>	1.32 g (45 %, 4.49 mmol)
<b>Molmasse:</b>	294.29 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.37$ (s, 12H, $\text{AlMe}_4^-$ ), 1.73 (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), 2.08 (br, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.41 ppm (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -6.8$ ( $\text{AlMe}_4^-$ ), 39.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 65.5 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^7\text{Li}</math>-NMR</b> (194 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.39$ ppm
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (130 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 154$ ppm ( $\nu_{1/2} = 400$ Hz)
<b>Elementaranalyse</b> (für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AlLiN}_4$ ):	berechnet: C 55.66 H 12.46 N 14.13 gefunden: C 55.07 H 12.35 N 14.42

### 5.5.21 $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{TMTAC} \cdot 12\text{-Krone-4-Addukt}$

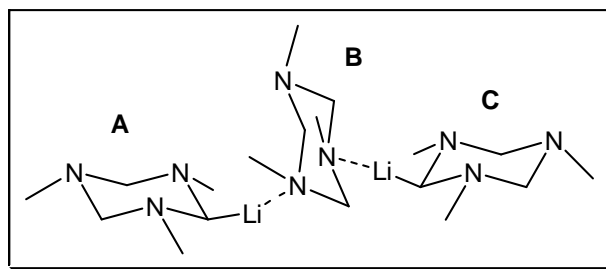


Zu einer Suspension von  $\text{LiAlMe}_4$  (230 mg, 2.42 mmol) in 10 mL Ether wird langsam bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung der 12-Krone-4 (0.39 mL, 430 mg, 2.45 mmol) in 5 mL Ether getropft. Es wird 2 h bei  $80^\circ\text{C}$  refluxiert und anschließend werden 0.34 mL TMTAC (2.42 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Produkt als kristalliner Feststoff gewonnen, der im Hochvakuum getrocknet wird.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{AlLiN}_3\text{O}_4$
<b>Ausbeute:</b>	0.74 g (76 %, 1.85 mmol)
<b>Molmasse:</b>	399.32 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.39$ (s, 12H, $\text{AlMe}_4^-$ ), 1.82 (br, 6H, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 2.11 (s, 9H, $\text{NCH}_3$ ), 3.18 ppm (br, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -3.2$ ( $\text{AlMe}_4^-$ ), 40.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 66.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 77.6 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^7\text{Li}</math>-NMR</b> (194 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.68$ ppm
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (130 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 155$ ppm ( $\nu_{1/2} = 70$ Hz)

### 5.5.22 Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt (1)

1. Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von X. Tian.<sup>[20]</sup> Zu einer Lösung aus *t*BuLi (1.5 M in Pentan, 100 mL, 150.0 mmol) wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus 1,3,5-

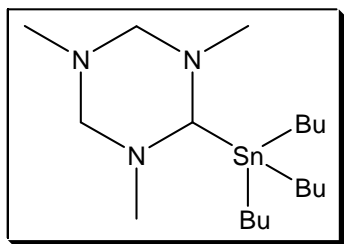


Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (21.9 mL, 19.4 g, 150 mmol) in Hexan (30 mL) gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung innerhalb von 12 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Währenddessen fällt das Produkt aus. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit Hexan ( $3 \times 10\text{ mL}$ ) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt (**1a**) im Hochvakuum getrocknet.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{Li}_2\text{N}_9$
<b>Ausbeute:</b>	17.9 g ( 89.5 %, 134.3 mmol)
<b>Molmasse:</b>	399.51 g/mol
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>):</b>	$\delta =$ <b>Teil A und C:</b> $\delta = 1.10$ (s, 2H, LiCH), 1.32/1.35 (d, 6H, $\text{NCH}_3$ ), 2.04 (s, 12H, $\text{LiCNCH}_3$ ), 3.75/3.79 ppm (d, 8H, $\text{LiCNCH}_2$ ) <b>Teil B:</b> $\delta = 2.18$ (s, 9H, $\text{NCH}_3$ ), 3.09 ppm (br, 6H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^7\text{Li-NMR}</math> (194 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>):</b>	$\delta = 1.89$ ppm
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet: C 54.12 H 10.81 N 31.56 gefunden: C 53.14 H 10.23 N 30.38

2. Zu einer Lösung aus *t*BuLi (1.5 M in Pentan, 100 mL, 150 mmol) wird bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (21.9 mL, 19.4 g, 150 mmol) in Hexan (30 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Währenddessen fällt das weiße Produkt aus. Anschließend wird es langsam auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und kalt filtriert. Das Produkt (**1b**) wird im Hochvakuum getrocknet und direkt weiter mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  umgesetzt (siehe 5.5.27).

## 5.5.23 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)tributylzinn (10)



Zu einer Suspension von Verbindung **1a** (3.99 g, 10.0 mmol) in Hexan (20 mL) wird langsam Tributylzinnchlorid (5.35 mL, 2.55 g, 20.0 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zurück bleibt eine farblose Flüssigkeit.

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{Sn}$

**Ausbeute:** 6.16 g (73 %, 14.7 mmol)

**Molmasse:** 419.23 g/mol

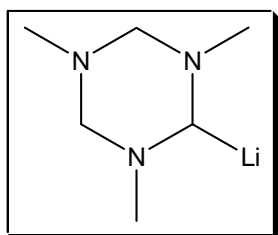
**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.96$  (t, 9H,  $^2J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$ ), 1.07 (t, 6H,  $^2J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.42 (sex, 6H,  $^2J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.66 (quin, 6H,  $^2J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.92 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.45 (s, 6H,  $\text{SnCNCH}_3$ ), 3.07 (br, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 3.19 (br, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 3.93 ppm (s, 1H,  $\text{SnCH}$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.0$  ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 28.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 29.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 42.8 ( $\text{SnCNCH}_3$ ), 78.8 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 84.6 ppm ( $\text{SnCH}$ )

**$^{119}\text{Sn}$**  (187 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -43.7$  ppm

<b>Elementaranalyse</b>	berechnet:	C 51.69	H 9.88	N 10.05
	gefunden:	C 51.27	H 9.40	N 9.94

## 5.5.24 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium (11)



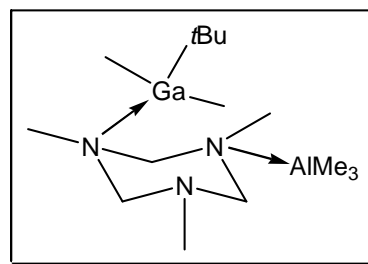
Zu einer Lösung von Verbindung **10** (6.14 g, 14.7 mmol) in Hexan (15 mL) wird langsam  $n\text{BuLi}$  (1.6 M in Hexan, 9.20 mL, 14.8 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Der

entstandene weiße Feststoff wird anschließend filtriert und der Rückstand mit Hexan ( $3 \times 10$  mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Im Filtrat wachsen nach zwei Tagen bei 4 °C farblose Kristalle, die nicht zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Li}$
<b>Ausbeute:</b>	1.75 g (74 %, 12.9 mmol)
<b>Molmasse:</b>	135.13 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{d}_8$ -THF):	$\delta = 1.19$ (s, 1H, LiCH), 1.36 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 1.95 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 2.07 (s, 6H, $\text{LiCNCH}_3$ ), 3.73 ppm (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{d}_8$ -THF):	$\delta = 40.2$ ( $\text{LiCNCH}_3$ ), 42.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 77.8 ppm (LiCH), 82.6 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^7\text{Li}</math></b> (187 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{d}_8$ -THF):	$\delta = 1.08$ ppm
<b>Elementaranalyse</b>	berechnet: C 53.33 H 10.44 N 31.09
	gefunden: C 53.29 H 10.35 N 31.05

### 5.5.25 $\text{AlMe}_3 \cdot \text{Me}_2t\text{BuGa} \cdot \text{TMTAC}$ -Addukt (12)

Zu einer Lösung aus  $t\text{BuLi}$  (1.5 M in Pentan, 10.0 mL, 15.0 mmol) in 20 mL Hexan wird langsam bei  $-78$  °C eine Lösung eines  $\text{GaMe}_3 \cdot \text{TMTAC}$ -Addukts (3.64 g, 15.0 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt, wobei

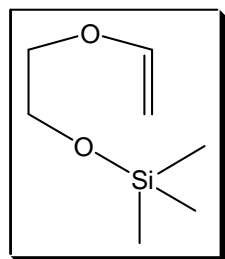


ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und zweimal mit 10 mL Hexan gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet, bevor es anschließend als Suspension in 20 mL Hexan mit  $\text{AlMe}_3$  (1 M in Hexan, 10.0 mL, 10.0 mmol) bei  $-78$  °C umgesetzt wird. Es wird erneut filtriert und zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen. Die Waschlösung wird im 4 °C Kühlschrank gelagert, wobei innerhalb von einer Woche Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{AlGaN}_3$
----------------	--

<b>Ausbeute:</b>	3.25 g (72 %, 10.8 mmol)
<b>Molmasse:</b>	357.22 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.53$ (s, 9H, $\text{AlMe}_3$ ), $-0.39$ (s, 6H, $\text{GaMe}_2$ ), 1.13 (s, 9H, $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.54 (br, 9H, $\text{NCH}_3$ ), 3.21 ppm (s, 6H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -6.8$ ( $\text{AlMe}_3$ ), $-3.8$ ( $\text{GaMe}_2$ ), 22.3 ( $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.1 ( $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 75.5 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (130 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 178$ ppm ( $\nu_{1/2} = 4300$ Hz)
<b>Elementaranalyse</b>	berechnet: C 43.88 H 10.04 N 13.96
	gefunden: C 43.39 H 9.76 N 13.54

### 5.5.26 Trimethyl[2-(vinylloxy)ethoxy]silan (**13**)



2.75 mL (20.0 mmol) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan werden in 20 mL 1,4-Dioxan vorgelegt und bei  $-78^\circ\text{C}$  12.5 mL (20.0 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL Diethylether aufgenommen und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1.43 mL (11.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wird nun mittels Filtration abgetrennt und die Lösung bei 33 mbar und einer Kopftemperatur von  $56^\circ\text{C}$  destilliert. Bei der farblosen Flüssigkeit handelt es sich um Trimethyl[2-(vinylloxy)ethoxy]silan **13**.

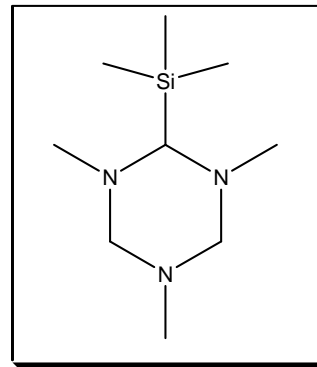
<b>Formel:</b>	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$
<b>Ausbeute:</b>	1.34 g (76 %, 8.40 mmol)
<b>Molmasse:</b>	160.09 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.06$ (s, 9H, $\text{SiCH}_3$ ), 3.51/3.57 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.89/3.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H(cis)}} = 6.8$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz), 4.10/4.13 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H(trans)}} = 14.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz), 6.37 ppm (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H(cis)}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H(trans)}} = 14.4$ Hz)
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.6$ ( $\text{SiCH}_3$ ), 61.1/69.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 86.1



$\text{C}_6\text{D}_6$ ): (C=CH<sub>2</sub>), 152.0 ppm (CH=CH<sub>2</sub>)  
 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz,  $\delta$  = 17.4 ppm  
 $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

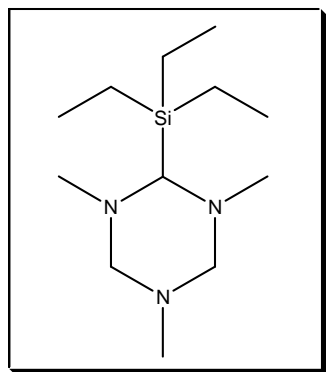
### 5.5.27 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (14)

Zu einer Suspension von Verbindung **1b** (5.00 g, 12.5 mmol) in Ether (35 mL) wird langsam Chlortrimethylsilan (3.3 mL, 25 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 5 mL Ether gewaschen. Der Ether wird abgetrennt und das Produkt *in vacuo* bei  $80^\circ\text{C}$  und 0.1 Torr destilliert.



<b>Formel:</b>	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Si}$
<b>Molmasse:</b>	201.17 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	$80^\circ\text{C}$ (0.1 Torr)
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta$ = 0.15 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> ), 1.84 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 2.44 (s, 6H, SiCNCH <sub>3</sub> ), 2.74 (s, 1H, SiCH), 2.75/3.49 ppm (dd, 4H, SiCNCH <sub>2</sub> , $^2J_{\text{HH}}$ = 10.2 Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta$ = $-0.5$ (SiCH <sub>3</sub> ), 40.0 (NCH <sub>3</sub> ), 42.0 (SiCNCH <sub>3</sub> ), 78.0 (SiCH), 80.7 ppm (SiCNCH <sub>2</sub> )
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta$ = $-0.52$ ppm
<b>Elementaranalyse:</b>	
	berechnet: C 53.68 H 11.51 N 20.87
	gefunden: C 52.96 H 11.34 N 21.67

## 5.5.28 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethylsilan (15)



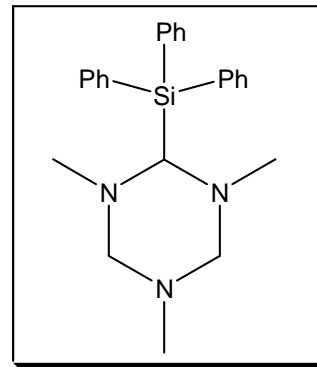
Zu einer Suspension von Verbindung **1a** (5.00 g, 12.5 mmol) in Ether (35 mL) wird langsam Chlortriethylsilan (4.20 mL, 25.0 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 5 mL Ether gewaschen. Der Ether wird abgetrennt und das Produkt *in vacuo* bei  $80 - 84\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von

0.1 Torr destilliert. Zurück bleibt eine farblose Flüssigkeit.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}$
<b>Ausbeute:</b>	4.20 g (69 %, 17.2 mmol)
<b>Molmasse:</b>	243.21 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	$80 - 84\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.1 Torr)
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.71$ (q, 6H, $\text{SiCH}_2$ ), $1.04$ (t, 9H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), $1.81$ (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), $2.60$ (s, 6H, $\text{SiCNCH}_3$ ), $3.03$ (s, 1H, $\text{SiCH}$ ), $2.95/3.40$ ppm (dd, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 10$ Hz)
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 4.9$ ( $\text{SiCH}_2$ ), $8.2$ ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ) $39.9$ ( $\text{NCH}_3$ ), $44.0$ ( $\text{SiCNCH}_3$ ), $75.6$ ( $\text{SiCH}$ ), $79.8$ ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 3.48$ ppm
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet: C 59.20 H 12.01 N 17.26 gefunden: C 57.62 H 11.75 N 17.09
<b>IR</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	2918, 2777 (v C-H, w), 1382 (v <sub>as</sub> C-H, s), 1257 ( $\delta$ Si-C, s), 1111 (v C-N, m), 721 (v Si-C, m)

### 5.5.29 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan (16)

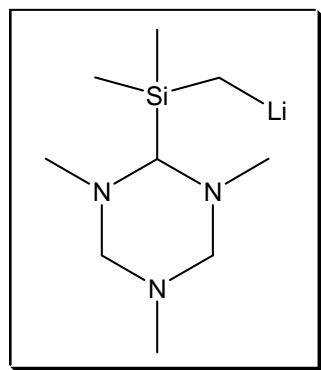
Zu einer Suspension von Verbindung **1a** (3.99 g, 10.0 mmol) in Ether (40 mL) wird langsam bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus Chlortriphenylsilan (5.90 g, 20.0 mmol) in 20 mL Ether getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 10 mL Ether gewaschen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf die



Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und langsam auf  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach mehreren Tagen werden farblose Kristalle erhalten.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}$
<b>Ausbeute:</b>	3.02 g (78 %, 7.80 mmol)
<b>Molmasse:</b>	387.59 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 1.65$ (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), $2.63$ (s, 6H, $\text{SiCNCH}_3$ ), $2.89/3.39$ (dd, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz), $3.98$ (s, 1H, $\text{SiCH}$ ), $7.15 - 7.87$ ppm (15H, $\text{SiPh}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 39.5$ ( $\text{NCH}_3$ ), $44.7$ ( $\text{SiCNCH}_3$ ), $77.4$ ( $\text{SiCH}$ ), $78.8$ ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -20.66$ ppm
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet: C 74.37 H 7.54 N 10.84
	gefunden: C 72.39 H 7.79 N 9.83

### 5.5.30 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilylmethylithium (17)

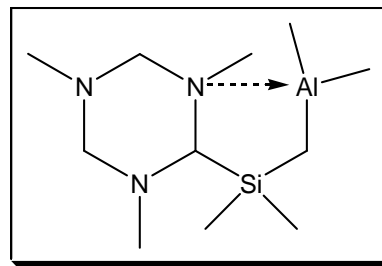


Zu einer Lösung aus (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethylsilan (**14**) (14.7 g, 72.9 mmol) in 100 mL Hexan wird langsam bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus *t*BuLi (1.7 M in Pentan, 42.9 mL, 72.9 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Währenddessen fällt das weiße Produkt aus. Anschließend wird filtriert und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_3\text{LiSi}$
<b>Ausbeute:</b>	5.17 g (34 %, 25.0 mmol)
<b>Molmasse:</b>	207.17 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{d}_8$ -THF):	$\delta = -2.16$ (s, 2H, $\text{LiCH}_2$ ), 0.05 (s, 6H, $\text{SiCH}_3$ ), 2.03 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 2.39 (s, 1H, $\text{SiCH}$ ), 2.41 (s, 6H, $\text{SiCNCH}_3$ ), 2.65 und 3.62 ppm (2×d, 2×2H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , $^2J_{\text{HH}} = 9.7\text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{d}_8$ -THF):	$\delta = -11.6$ ( $\text{LiCH}_2$ ), 3.6 ( $\text{SiCH}_3$ ), 39.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 40.0 ( $\text{SiCNCH}_3$ ), 80.8 ( $\text{SiCH}$ ), 81.0 ppm ( $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ )
<b><math>^{29}\text{Si}\{\text{H}\}</math>-NMR</b> (99 MHz, $\text{d}_8$ -THF):	$\delta = -0.47$ ppm
<b><math>^7\text{Li}</math>-NMR</b> (194 MHz, $\text{d}_8$ -THF)	$\delta = 2.27$ ppm
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet: C 52.14 H 10.70 N 20.27
	gefunden: C 52.64 H 10.75 N 20.47

### 5.5.31 Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]aluminium (18)

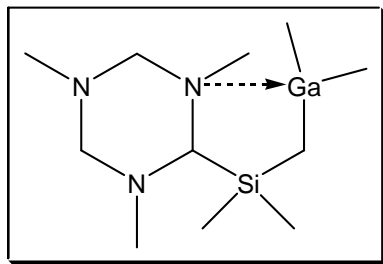
Zu einer Suspension von Verbindung **17** (2.5 g, 12.1 mmol) in 30 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von Dimethylaluminiumchlorid (1.11 g, 12.1 mmol) in 10 mL Hexan getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird filtriert und



der Rückstand zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und langsam auf  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach mehreren Tagen werden farblose Kristalle erhalten.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{AlN}_3\text{Si}$
<b>Ausbeute:</b>	1.39 g (45 %, 5.40 mmol)
<b>Molmasse:</b>	257.19 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -1.28$ (s, 2H, $\text{SiCH}_2\text{Al}$ ), $-0.93$ (s, 6H, $\text{AlCH}_3$ ), $0.17$ (s, 6H, $\text{SiCH}_3$ ), $2.18$ und $2.28$ (s, 6H, $\text{SiCNCH}_3$ ), $2.41$ (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), $2.59$ (s, 1H, $\text{SiCH}$ ), $3.64$ ppm (br, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -10.6$ ( $\text{SiCH}_2\text{Al}$ ), $-2.9$ ( $\text{AlCH}_3$ ), $1.0$ ( $\text{SiCH}_3$ ), $31.6$ ( $\text{SiCH}$ ), $39.8$ und $40.2$ ( $\text{SiCNCH}_3$ ), $76.8$ ( $\text{NCH}_3$ ), $79.3$ ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 6.46$ ppm
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (130 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 185$ ppm ( $\nu_{1/2} = 4000$ Hz)
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet: C 51.32 H 10.96 N 16.32
	gefunden: C 50.73 H 10.14 N 15.87

### 5.5.32 Dimethyl[2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl](dimethylsilyl)methyl]gallium (19)



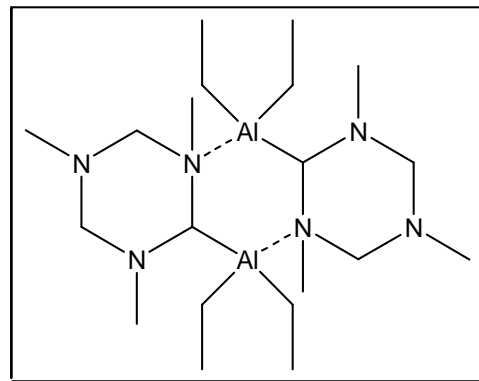
Zu einer Suspension von Verbindung **17** (2.50 g, 12.1 mmol) in 30 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren tropfenweise eine Lösung von Dimethylgalliumchlorid (1.62 g, 12.1 mmol) in 10 mL Hexan gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur

erwärmt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und langsam auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach mehreren Tagen werden farblose Kristalle erhalten.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{GaN}_3\text{Si}$
<b>Ausbeute:</b>	1.96 g (55 %, 6.55 mmol)
<b>Molmasse:</b>	299.13 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -0.53$ (s, 2H, $\text{SiCH}_2\text{Ga}$ ), $-0.15$ (s, 6H, $\text{GaCH}_3$ ), 0.18 (s, 6H, $\text{SiCH}_3$ ), 1.69 und 1.86 (s, 6H, $\text{SiCNCH}_3$ ), 2.40 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 2.57 (s, 1H, $\text{SiCH}$ ), 3.25 ppm (br, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -7.7$ ( $\text{SiCH}_2\text{Ga}$ ), $-6.4$ ( $\text{GaCH}_3$ ), 1.4 ( $\text{SiCH}_3$ ), 38.2 ( $\text{SiCH}$ ), 39.5 und 39.8 ( $\text{SiCNCH}_3$ ), 77.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 79.6 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 8.31$ ppm
<b>Elementaranalyse:</b>	
berechnet:	C 44.01    H 9.40    N 14.00
gefunden:	C 44.82    H 9.34    N 14.27

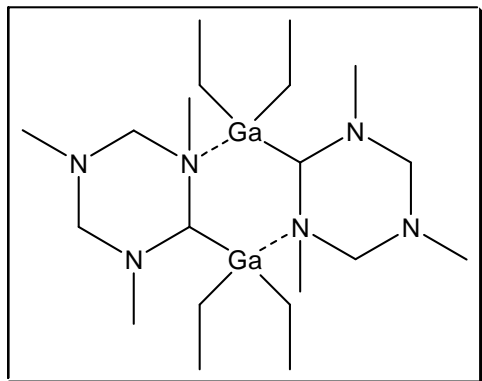
### 5.5.33 Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylaluminium] (20)

Zu einer Suspension von Verbindung **1a** (2.0 g, 5.0 mmol) in Hexan (20 mL) wird langsam Diethylaluminiumchlorid (1.20 g, 10.0 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und langsam auf  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach mehreren Tagen werden farblose Kristalle erhalten.



<b>Formel:</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{N}_6$
<b>Ausbeute:</b>	1.22 g (57 %, 2.86 mmol)
<b>Molmasse:</b>	426.36 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.11 - 0.23$ (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Al}$ ), $1.26 - 1.36$ (m, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Al}$ ), $1.87$ (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), $2.42$ (s, 2H, $\text{AlCH}$ ), $2.12$ und $2.43$ (s, 12H, $\text{AlCNCH}_3$ ), $2.80$ und $3.37$ ppm (d, 8H, $^2J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = -1.3$ und $1.4$ ( $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), $9.9$ und $10.1$ ( $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), $30.2$ ( $\text{NCH}_3$ ), $31.7$ ( $\text{AlCNCH}_3$ ), $38.6$ ( $\text{AlCH}$ ), $60.0$ ppm ( $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ )
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (130 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 150$ ppm ( $\nu_{1/2} = 1300$ Hz)
<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet: C 56.31 H 11.34 N 19.70
	gefunden: C 55.49 H 11.02 N 19.37

### 5.5.34 Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethylgallium] (21)



Zu einer Suspension von Verbindung **1a** (2.0 g, 5.0 mmol) in Hexan (20 mL) wird langsam Diethylaluminiumchlorid (1.62 g, 10.0 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Nach anschließender Filtration wird der Rückstand zweimal mit je 5 mL Hexan

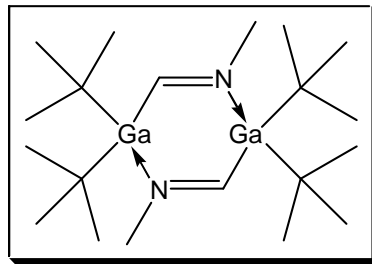
gewaschen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und langsam auf  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach mehreren Tagen werden farblose Kristalle erhalten.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Ga}_2\text{N}_6$
<b>Ausbeute:</b>	1.79 g (70 %, 3.51 mmol)
<b>Molmasse:</b>	510.25 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (600 MHz, $\text{d}_8$ -Tol, 243 K):	$\delta = 0.49 - 0.71$ (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ga}$ ), 1.51 und 1.56 (t, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ga}$ ), 1.66 (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), 2.85 und 2.86 (s, 12H, $\text{GaCNCH}_3$ ), 2.90 - 3.51 (d, 8H, $^2J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 3.88 ppm (s, 2H, $\text{GaCH}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 0.02$ und 5.9 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ), 9.7 und 10.2 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ), 38.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 41.4 und 43.4 ( $\text{GaCNCH}_3$ ), 75.5 ( $\text{GaCH}$ ), 77.5 und 78.2 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b>Elementaranalyse:</b>	
berechnet:	C 46.91    H 9.45    N 16.41
gefunden:	C 47.09    H 9.24    N 16.24



### 5.5.35 Umsetzung von Li-TMTAC (1a) mit Di-*tert.*-butylgalliumchlorid (22)

Zu einer Suspension von Verbindung **1a** (3.99 g, 10.0 mmol) in 50 mL Hexan wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus Di-*tert.*-butylgalliumchlorid (4.38 g, 20.0 mmol) in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt.

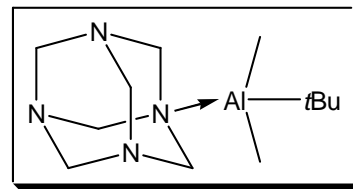


Anschließend wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Aus der grünen Lösung wachsen nach einer Woche bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{Ga}_2\text{N}_2$
<b>Ausbeute</b> (Kristalle):	1.92 g (43 %, 8.53 mmol)
<b>Molmasse:</b>	225.10 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 1.21$ (s, 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), $2.81$ (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 1.28$ Hz, $\text{NCH}_3$ ), $9.04$ ppm (br q, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 1.54$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 22.1$ ( $((\text{CH}_3)_3\text{C})$ ), $32.3$ ( $((\text{CH}_3)_3\text{C})$ ), $54.7$ ( $\text{NCH}_3$ ), $224.1$ ppm ( $\text{C}=\text{N}$ )
<b>Elementaranalyse</b>	berechnet: C 53.14 H 9.81 N 6.20
	gefunden: C 53.21 H 9.60 N 6.32

### 5.5.36 $\text{AlMe}_2t\text{Bu}$ ·Urotropin-Addukt (23)

Zu einer Suspension von Hexamethylentetramin (2.10 g, 15.0 mmol) in 30 mL Hexan wird langsam bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von  $\text{AlMe}_3$  (1.9 M in Hexan, 15.0 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter

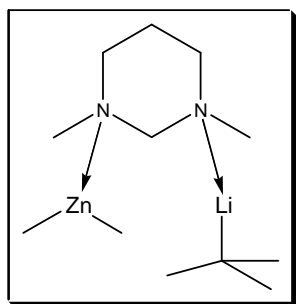


Rückfluss gekocht. Es wird wieder auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von  $t\text{BuLi}$  (1.5 M in Hexan, 10.0 mL, 15.0 mmol) langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration wird zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen. Die Waschlösung wird im  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kühlschrank gelagert, wobei

innerhalb von einer Woche Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der weiße Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

<b>Formel:</b>	$C_{12}H_{27}AlN_4$
<b>Ausbeute:</b>	3.24 g (85 %, 12.7 mmol)
<b>Molmasse:</b>	254.21 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR</b> (500 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = -0.65$ (s, 6H, $AlCH_3$ ), 1.15 (s, 9H, $AlC(CH_3)_3$ ), 3.80 (s, 6H, $NCH_2NAl$ ), 4.37 ppm (s, 6H, $NCH_2N$ )
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = -13.7$ ( $AlCH_3$ ), 14.3 ( $AlC(CH_3)_3$ ), 31.2 ( $AlC(CH_3)_3$ ), 72.9 ( $NCH_2NAl$ ), 73.3 ppm ( $NCH_2N$ )
<b><math>^{27}Al</math>-NMR</b> (130 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = 181$ ppm ( $\nu_{1/2} = 4800$ Hz)

### 5.5.37 Versuchte Lithiierung des 1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan·Dimethylzink-Addukts



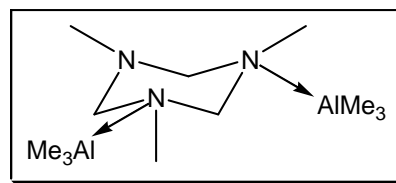
1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan (0.6 g, 5.3 mmol) wird in Hexan (12 mL) aufgenommen, auf  $-78^\circ C$  gebracht und langsam mit Dimethylzink (2.6 mL, 5.2 mmol) versetzt. Das Kühlbad wird entfernt und die Lösung eine Stunde gerührt. Anschließend wird bei  $-78^\circ C$  eine Lösung aus *t*BuLi (1.7 M in Pentan, 3.1 mL, 5.3 mmol) langsam zugetropft, was zu einer Trübung der Lösung führt. Es wird über Nacht gerührt und der farblose Feststoff durch Filtration von der Flüssigkeit abgetrennt. Von dem Feststoff werden NMR-Spektren angefertigt und durch Lagerung des klaren Filtrats bei  $-20^\circ C$  konnte Kristallbildung beobachtet werden.

<b>Formel:</b>	$C_{12}H_{29}N_2LiZn$
<b>Molmasse:</b>	273.70 g/mol
<b><math>^1H</math>-NMR</b> (500 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = -0.61$ (s, 6H, $ZnCH_3$ ), 1.45 (br, 2H, $NCH_2CH_2$ ), 1.53 (s, 6H, $NCH_3$ ), 1.74 (s, 9H, <i>t</i> Bu), 2.07 (br, 4H, $NCH_2CH_2$ ), 2.92 ppm (br, 2H, $NCH_2N$ )
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b> (125 MHz, $C_6D_6$ ):	$\delta = -11.2$ ( $ZnCH_3$ ), 22.3 ( $CCMe_3$ ), 23.6 ( $NCH_2CH_2$ ), 34.0 ( $LiCCH_3$ ), 41.6 ( $NCH_3$ ), 53.1 ( $NCH_2CH_2$ ), 78.1 ppm ( $NCH_2N$ )

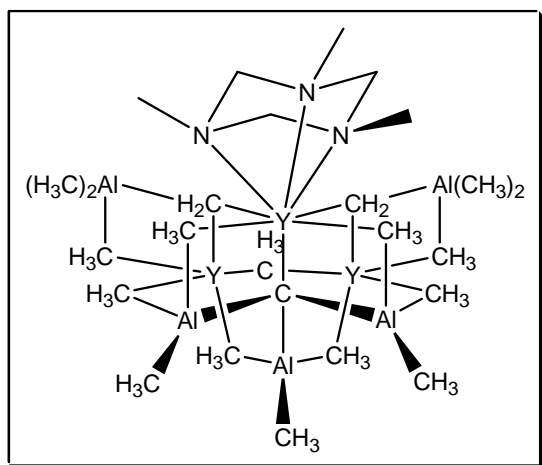
<b><math>^7\text{Li}</math>-NMR</b> (194 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):	$\delta = 1.26$ ppm			
<b>Elementaranalyse</b>	berechnet:	C 54.61	H 10.37	N 9.10
( $\text{C}_{42}\text{H}_{95}\text{Li}_7\text{N}_6\text{O}_2\text{SiZn}_2$ ,	gefunden:	C 53.74	H 9.66	N 8.89
$M = 920.70$ g/mol)				

### 5.5.38 1,3-Bis(trimethylaluminium)·1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan-Addukt (24)

Zu einer Lösung aus 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (1.40 mL, 1.29 g, 10.0 mmol) in 20 mL Hexan wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus Trimethylaluminium (1 M in Hexan, 20 mL, 20 mmol) gegeben. Anschließend wird 3 h bei 80 °C refluxiert, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert. Zurück bleibt ein farbloser, kristalliner Feststoff, der im Hochvakuum getrocknet wird.



<b>Formel:</b>	$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{Al}_2\text{N}_3$
<b>Ausbeute:</b>	2.72 g (99.6 %, 9.96 mmol)
<b>Molmasse:</b>	272.99 g/mol
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):	$\delta = -0.93$ (q, 18H, $\text{AlCH}_3$ ), 2.54 (s, 9H, $\text{NCH}_3$ ), 3.29/3.56 ppm (br, 6H, $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):	$\delta = -10.6$ ppm ( $\text{AlCH}_3$ ), 40.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 74.0 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )
<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR</b> (104 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):	$\delta = 186$ ppm
<b>Elementaranalyse</b>	berechnet: C 52.72 H 12.17 N 15.37
	gefunden: C 51.84 H 12.14 N 15.70

5.5.39  $\text{Y}_3[\text{C}(\text{AlMe}_3)_3][\text{CH}_2\text{AlMe}_2]_2[\text{Me}][\text{TMTAC}]$  (**25**)

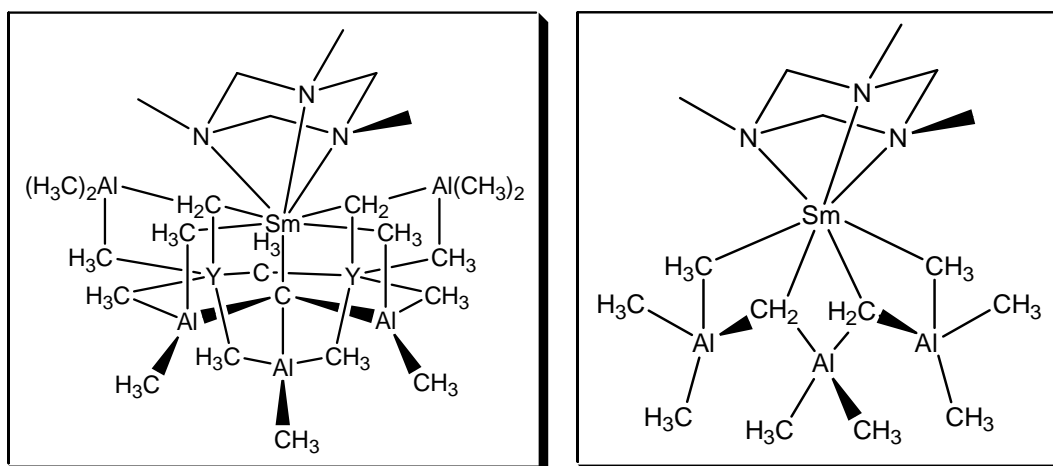
525 mg  $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$  (1.50 mmol) werden in Toluol (10 mL) gelöst und auf  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wird unter stetigem Rühren 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) (193 mg, 1.50 mmol) gegeben. Das dabei entstehende Gas kann im  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta = 0.18\text{ ppm (s)}$ ) als Methan identifiziert werden. Zudem separiert sich eine ölige Substanz aus der Lösung. Die

Reaktionsmischung wird drei Tage gerührt, wobei das Öl zu einem farblosen Niederschlag wird. Anschließend wird filtriert und das Filtrat auf 1 mL konzentriert. Bei Raumtemperatur können farblose Kristalle von Verbindung **25** erhalten werden. Die restliche Lösung wird auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei Kristalle erhalten werden, die durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = (-0.6\text{ (s, 18H, Al(CH}_3)_3)$ ,  $2.12\text{ (s, 9H, NCH}_3)$ ,  $3.15\text{ (br, 6H, NCH}_2)$ ) als das  $[\text{TMTAC}][\text{AlMe}_3]_2$  Addukt **24** identifiziert werden können. Der weiße Niederschlag kann durch IR-Spektroskopie und eine Elementaranalyse als Verbindung **25** identifiziert werden.

<b>Formel:</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{67}\text{Al}_5\text{N}_3\text{Y}_3$			
<b>Ausbeute:</b>	0.345 g (85 %)			
<b>Molmasse:</b>	811.16 g/mol			
<b>IR</b> (CsI, Nujol, $\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ ):	1263 (s), 1210 (s), 1167 (w), 1099 (w), 1012 (s), 941 (s), 719 (w), 681 (w)			
<b>Elementaranalyse</b> ( $\text{C}_{25}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{-Al}_5\text{Y}_3(\text{C}_7\text{H}_8)_{1/4}$ ):	berechnet:	C 38.49	H 8.27	N 5.04
	gefunden:	C 38.05	H 7.82	N 5.00

### 5.5.40 (TMTAC)Sm(Me<sub>3</sub>AlCH<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AlMe<sub>3</sub>) (**26**) und Sm<sub>3</sub>[C-(AlMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Me][TMTAC] (**27**)

441 mg Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1.00 mmol) werden in 10 mL Toluol gelöst und auf –35 °C gebracht. Zu dieser Lösung wird unter stetigem Rühren 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) (129 mg, 1.00 mmol) getropft. Eine Es entsteht ein Gas, welches im <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$  = 0.18 ppm (s)) als Methan identifiziert werden kann. Außerdem separiert sich ein braunes Öl aus der Lösung. Die Reaktionsmischung wird drei Tage gerührt, wobei das Öl zu einem Niederschlag wird. Anschließend wird filtriert und das Filtrat auf 1 mL konzentriert. Bei Raumtemperatur werden Kristalle von Verbindung **26** (rot) und von Verbindung **27** (hellgelb) erhalten. Die restliche Lösung wird auf –20 °C gekühlt, wobei Kristalle erhalten werden, die durch ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta$  = (–0.6 (s, 18H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.12 (s, 9H, NCH<sub>3</sub>), 3.15 (br, 6H, NCH<sub>2</sub>)) als das [TMTAC][AlMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> Addukt **24** identifiziert werden können.



---

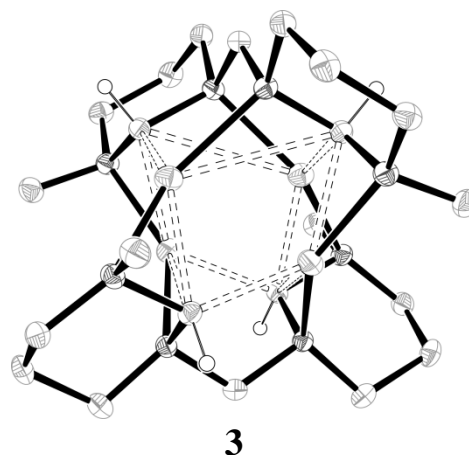
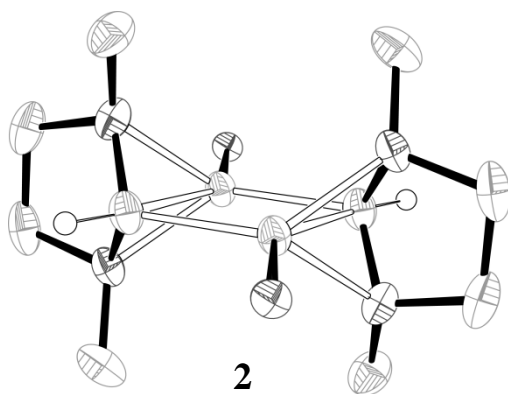
## 6 Röntgenstrukturteil

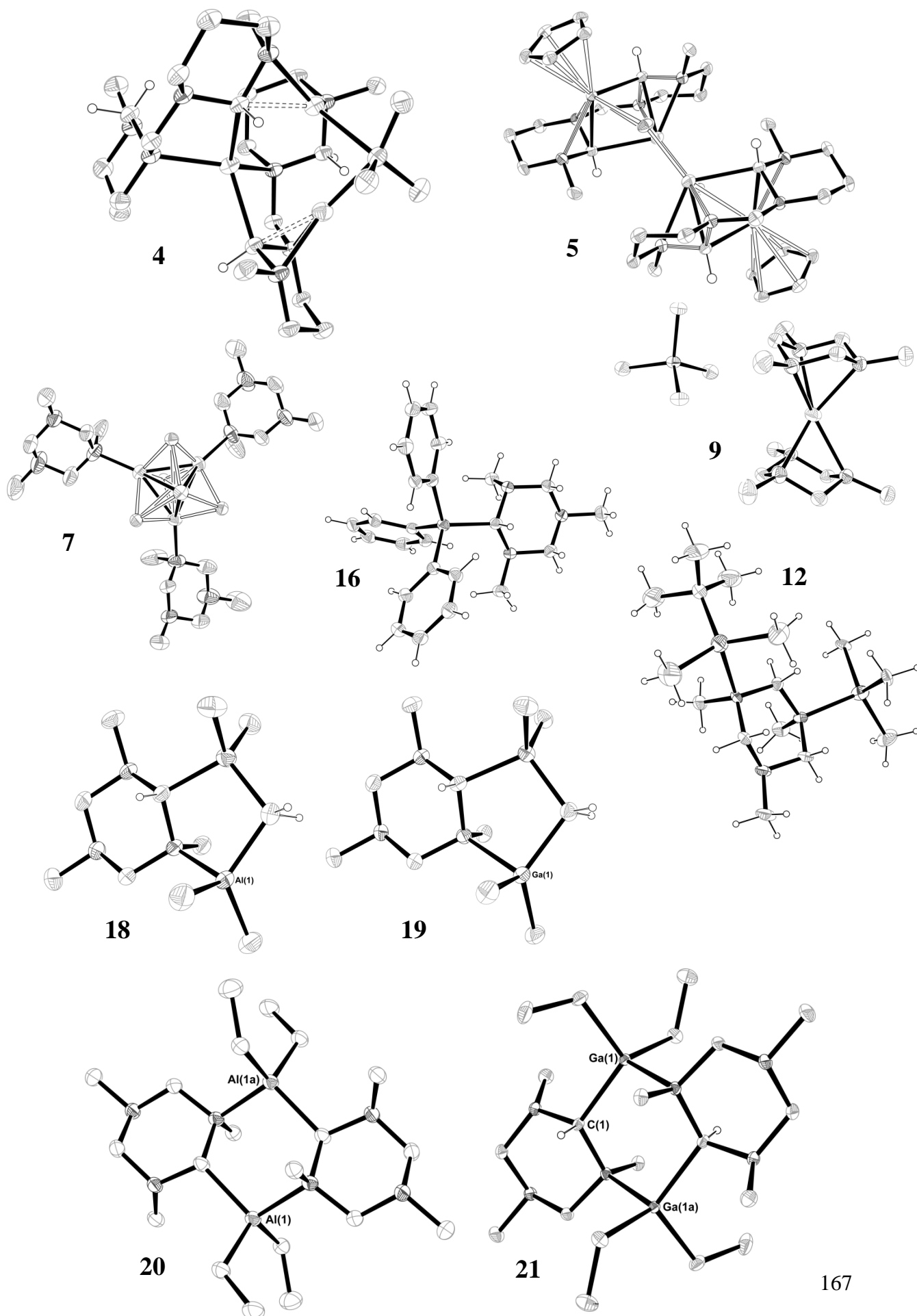
---

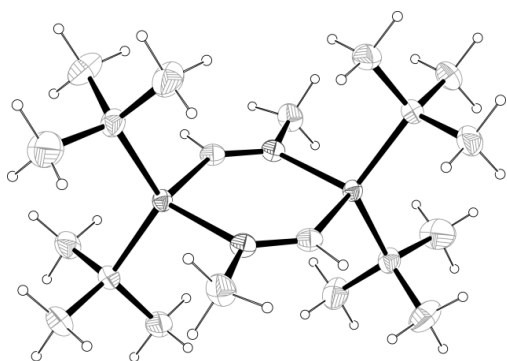
Für die Aufnahme der Datensätze der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristallstrukturen standen

- in Münster zum einen das Gerät IPDS-1 (Fa. STOE), das mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung betrieben wird und mit einem Image-Plate-Detektor arbeitet zum anderen ein AXS Smart 6000 (Fa. BRUKER), das mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung arbeitet und über einen CCD-Detektor verfügt,
- In Bielefeld ein Vierkreisdiffraktometer Kappa CCD (NONIUS), das mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung betrieben wird, zur Verfügung.

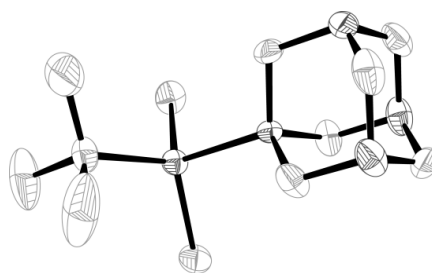
Für die Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle wurden unter Schutzgas nach Überprüfung unter dem Polarisationsmikroskop in einem Tropfen inerten, öltartigen Perfluorpolyether überführt, welcher dann an einem dünnen Glasfaden auf dem Goniometerkopf angebracht wurde. Durch das im Stickstoff-Kühlstrom zu einem Glas erstarrende Öl wurden die Kristalle fixiert. Die Strukturlösungen wurden mit dem Programm ShelXS-97<sup>[155]</sup> und die Verfeinerungen mit ShelXL-97<sup>[156]</sup> mit anisotropen Verschiebungsparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome durchgeführt. Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Schwingungsparametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet. Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden gibt die 50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Radien abgebildet.



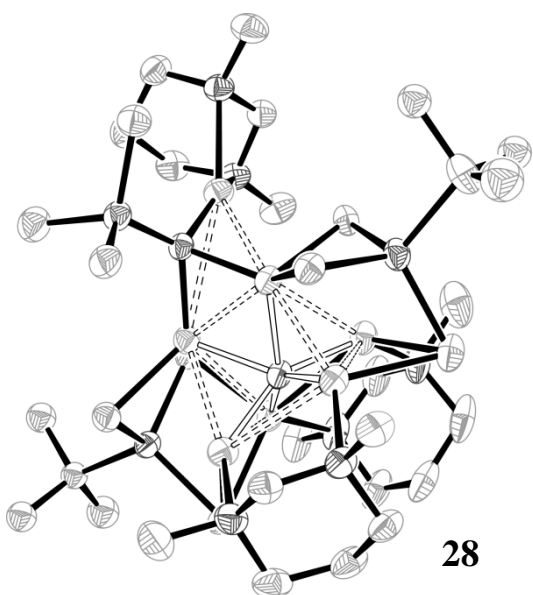




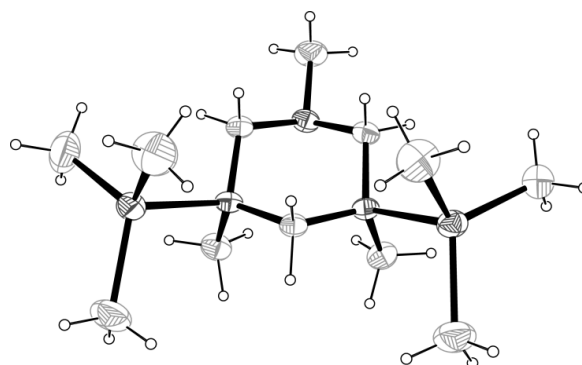
**22**



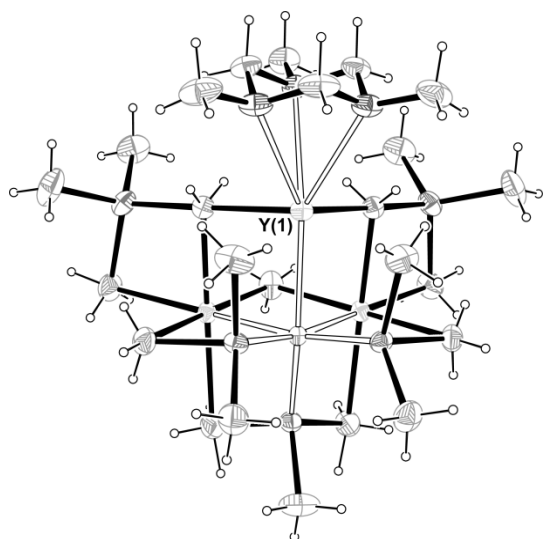
**23**



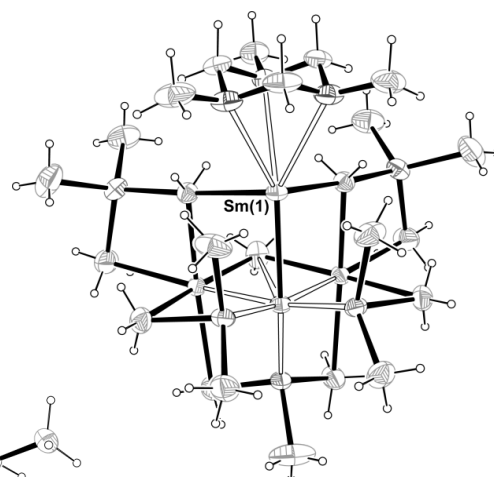
**28**



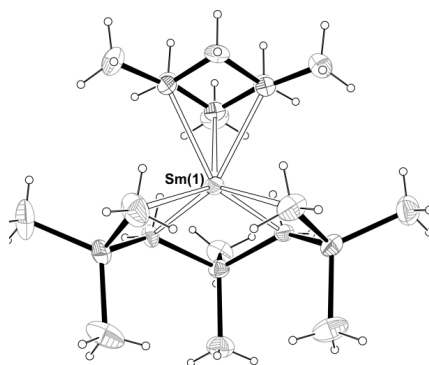
**24**



**25**



**27**



**26**



	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> Li <sub>3</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Y <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	312.36	448.41	572.75	813.43
Kristallsystem	Triclinic	Tetragonal	Monoclinic	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{4}2_1c$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.827(1)	11.556(1)	14.1087(2)	8.4770(1)
<i>b</i> [Å]	8.615(1)	11.556(1)	16.8082(2)	21.3447(4)
<i>c</i> [Å]	15.313(1)	9.705(1)	16.9787(2)	10.8024(2)
$\alpha$ [°]	98.7(1)	90	90	90
$\beta$ [°]	99.1(1)	90	107.4903(9)	105.8503(11)
$\gamma$ [°]	105.4(1)	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	962.2(1)	1296.0(1)	3840.21(8)	1880.26(5)
<i>Z</i>	2	2	4	2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.066	0.069	0.059	3.246
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
$\theta$ Bereich [°]	3.09 - 27.49	3.53 - 27.47	3.03 - 27.49	3.14 - 27.49
Refl. gemessen/ unabh.	17346/4214	8704/861	79398/8752	42960/4288
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.040	0.040	0.039	0.045
Daten/Restraints/ Parameter	4214/0/344	861/0/94	8752/0/554	4288/0/316
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0437/0.1052	0.0320/0.0813	0.0467/0.1347	0.0241/0.0562
<i>R</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0617/0.1150	0.0364/0.0842	0.0587/0.1426	0.0306/0.0588
<i>D</i> <sub>berechnet</sub> [mg m <sup>-3</sup> ]	1.078	1.149	0.991	1.437
<i>F</i> (000)	344	488	1272	840
Vollständigkeit [%]	95.7	99.7	99.3	99.8
$\rho_{\text{fin}}$ max/min [e Å <sup>-3</sup> ]	0.281/−0.209	0.153/−0.186	0.212/−0.205	0.354/−0.279

	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>16</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>57</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> LiN <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Al	C <sub>15</sub> H <sub>39</sub> AlGa <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> Si
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	475.53	352.48	358.19	387.59
Kristallsystem	Rhomboedrisch	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>R</i> 3	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	21.3969(4)	8.3824(2)	9.7208(18)	7.4417(2)
<i>b</i> [Å]	21.3969(4)	15.4957(4)	10.5196(18)	17.1588(5)
<i>c</i> [Å]	12.3807(7)	18.4008(5)	11.564(2)	16.3559(4)
$\alpha$ [°]	90	90	76.891(18)	90
$\beta$ [°]	90	99.7841(14)	71.466(18)	93.2268(16)
$\gamma$ [°]	120	90	74.437(18)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4908.8(3)	2355.34(10)	1067.0(3)	2085.18(10)
<i>Z</i>	6	4	2	4
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.439	0.095	1.328	0.127
<i>T</i> [K]	153(2)	100(2)	163(2)	100(2)
$\theta$ Bereich [°]	4.13 - 36.23	3.16 - 27.49	4.53 - 27.09	2.95 - 30.00
Refl. gemessen/ unabh.	9771/3011	31138/5369	16450/4260	54353/6070
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0571	0.035	0.1045	0.088
Daten/Restraints/ Parameter	2405/33/249	5369/0/227	4260/0/192	6070/0/256
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0492/0.1214	0.0366/0.0986	0.1165/0.3273	0.0531/0.1252
<i>R</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0584/ 0.1265	0.0487/0.1054	0.1416/0.3408	0.0833/0.1394
<i>D</i> <sub>berechnet</sub> [mg m <sup>-3</sup> ]	0.965	0.994	1.115	1.235
<i>F</i> (000)	1584	784	388	832
Vollständigkeit [%]	93.7	99.6	90.4	99.8
$\rho_{\text{fin}}$ max/min [e Å <sup>-3</sup> ]	0.213/−0.131	0.333/−0.267	2.120/−0.756	0.379/−0.256

	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>28</sub> AlN <sub>3</sub> Si	C <sub>11</sub> H <sub>28</sub> GaN <sub>3</sub> Si	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	257.43	300.17	426.36	510.25
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.745(1)	6.6926(1)	8.290(1)	8.516(2)
<i>b</i> [Å]	19.640(1)	19.470(1)	9.016(1)	9.299(1)
<i>c</i> [Å]	12.039(1)	12.109(1)	9.744(1)	9.704(1)
$\alpha$ [°]	90	90	99.7(1)	69.7(1)
$\beta$ [°]	91.3(1)	90.926(2)	106.8(1)	64.5(2)
$\gamma$ [°]	90	90	110.7(1)	71.8(2)
<i>V</i> [Å] <sup>3</sup>	1594.4(2)	1577.6(1)	621.5(1)	638.0(2)
<i>Z</i>	4	4	1	1
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.685	1.803	0.134	2.128
<i>T</i> [K]	153(2)	100(2)	100(2)	100(2)
$\theta$ Bereich [°]	4.31 - 32.0	3.22 - 27.48	3.49 - 27.49	3.24 - 30.00
Refl. gemessen/ unabh.	8452/2717	30750/3617	9581/2810	21456/3712
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0681	0.039	0.073	0.0300
Daten/Restraints/ Parameter	2717/0/152	3617/0/152	2810/0/132	3712/0/132
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0576/0.1469	0.0264/0.0651	0.0496/0.1113	0.0172/0.0408
<i>R</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0818/0.1650	0.0340/0.0683	0.0724/0.1234	0.0209/0.0423
<i>D</i> <sub>berechnet</sub> [mg m <sup>-3</sup> ]	1.072	1.264	1.140	1.333
<i>F</i> (000)	568	640	236	272
Vollständigkeit [%]	97.9	99.9	98.5	99.8
$\rho_{\text{fin}}$ max/min [e Å <sup>-3</sup> ]	0.563/−0.382	0.591/−0.454	0.333/−0.267	0.354/−0.279

	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>28</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> AlN <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>95</sub> Li <sub>7</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> SiZn <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	452.01	254.36	923.65
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.9080(1)	7.0216(13)	12.9358(2)
<i>b</i> [Å]	12.3329(2)	11.322(2)	14.5711(2)
<i>c</i> [Å]	11.6776(2)	9.7263(19)	17.4263(3)
$\alpha$ [°]	90	90	72.2210(11)
$\beta$ [°]	108.7611(9)	102.581(3)	86.7870(9)
$\gamma$ [°]	90	90	63.8206(10)
<i>V</i> [Å] <sup>3</sup>	1214.75(3)	754.7(3)	2795.02(8)
<i>Z</i>	2	2	2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.222	0.123	0.914
<i>T</i> [K]	100(2)	153(2)	100(2)
$\theta$ Bereich [°]	2.93 - 30.00	2.15 – 30.02	2.95 – 27.50
Refl. gemessen/ unabh.	37072/3544	8673/2294	85361/12809
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.028	0.0212	0.043
Daten/Restraints/ Parameter	3544/0/116	2112/0/91	12809/63/634
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0253/0.0661	0.0476/0.1306	0.0441/0.1126
<i>R</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0281/0.0680	0.0513/0.1341	0.0585/0.1229
<i>D</i> <sub>berechnet</sub> [mg m <sup>-3</sup> ]	1.236	1.119	1.097
<i>F</i> (000)	480	280	1000
Vollständigkeit [%]	99.7	99.5	99.8
$\rho_{\text{fin}}$ max/min [e Å <sup>-3</sup> ]	0.818/−0.481	0.346/−0.300	0.737/−0.639

	<b>24·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>25·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>26·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>27·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>75</sub> N <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Y <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Sm	C <sub>32</sub> H <sub>75</sub> N <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Sm <sub>3</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	365.51	903.58	600.96	1087.9
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> [Å]	10.683(2)	9.570(2)	35.417(4)	9.560(3)
<i>b</i> [Å]	29.104(4)	17.210(2)	17.334(5)	17.289(2)
<i>c</i> [Å]	7.840(2)	14.068(2)	10.101(3)	14.173(4)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90
$\beta$ [°]	96.98(2)	97.87(2)	90	97.61(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å] <sup>3</sup>	2419.5(6)	2288.1(6)	6201.7(12)	2322.0(5)
<i>Z</i>	4	2	8	2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.126	3.891	1.992	3.860
<i>T</i> [K]	163(2)	153(2)	153(2)	153(2)
$\Theta_{\max}$ [°]	26.93	26.98	30.04	30.03
Refl. gemessen/ unabh.	32699/4985	35996/5097	70204/18019	26856/6979
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1258	0.1648	0.0544	0.0308
Daten/Restraints/ Parameter	4985/0/297	5097/0/365	18019/0/481	6979/0/331
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0492/0.0997	0.0555/0.1244	0.0535/0.1156	0.0378/0.0778
<i>R</i> <sub>2</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0906/0.0906	0.0860/0.1398	0.0612/0.1187	0.0424/0.0793
<i>D</i> <sub>berechnet</sub> [mg m <sup>-3</sup> ]	1.003	1.312	1.287	1.556
<i>F</i> (000)	808	940	2488	1078
Vollständigkeit [%]	95.4	99.0	99.8	99.6
$\rho_{\text{fin}}$ max/min [e Å <sup>-3</sup> ]	0.289/−0.172	0.915/−1.505	2.537/−1.451	1.536/−1.093

---

# Dank

---

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. N. W. Mitzel, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante Themenstellung. Du hast einen sehr großen Teil dazu beigetragen, dass die letzten drei Jahre eine sehr schöne Zeit für mich waren, an die ich bestimmt immer gerne zurückdenke.

Prof. Dr. L. Weber hat sich dankenswerterweise dazu bereit erklärt, mein Zweitprüfer zu werden.

Ich danke dem besten Arbeitskreis ever für die tolle Arbeitsatmosphäre: Daniel B. und Benni (die besten männlichen Laborkollegen), Adam, André, Anja, Rebekka, Beate, Georg, Andreas, Brigitte, Jasmin, Daniel Winkelmäuschen, Daniel M., Verena, Britta, Ulf, Tata, Matthias; als auch den ehemaligen Kollegen Ajay, Alex, Angelika, Ingo, Markus, Matthias, Michi, Surajit, Xin. Ich habe keine Minute bereut, nicht direkt mit dem Referendariat begonnen zu haben. Diese Zeit wird einfach unvergesslich bleiben. Danke für alles!

Jasmin, Benni und Daniel B. möchte ich für die Zeit danken, die sie sich genommen haben, um diese Arbeit zu lesen und mich auf viele Verbesserungsmöglichkeiten aufmerksam zu machen.

Leider waren wir nur ein Jahr zusammen in einem Labor, aber diese Zeit möchte ich unter keinen Umständen missen. Ich danke dir, liebe Denise, für die tollen Gespräche, die Ablenkung, wenn es einem gerade mal nicht so gut ging und für die Freundschaft, die sich daraus entwickelt hat.

Meiner Steffi danke ich für die vielen abendlichen Telefonate, bei denen du immer ein offenes Ohr für die Dinge hattest, die mich beschäftigten. Es ist einfach schön eine beste Freundin zu haben!

Dir Florian danke ich dafür, dass du in jeder Situation die richtigen Worte gefunden hast. Du hast mich vor allem in der letzten Phase immer wieder motiviert und falls gar nichts mehr ging, dir eine willkommene Ablenkung ausgedacht. Danke für die schöne gemeinsame Zeit!

Des Weiteren danke ich:

Dr. „Stefan Mayer“ (Stuart Hayes) und Dr. Raphael Berger für die quantenchemischen Rechnungen.

Meinen Forschungspraktikanten Thomas, Jens, Torsten, Ramona, Jan, die jeder ein Stück weit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den festangestellten Mitarbeitern der analytischen Abteilungen in Münster und in Bielefeld für die Durchführungen von X-Ray Messungen (Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Tania Pape), NMR-Experimenten (Andreas Mix, Peter Mester, Alexander Hepp, Irene Dudde) und Elementaranalysen (Brigitte Michel, Gabriele Schön).

...und in erster Linie danke ich meiner Familie, dass sie immer für mich da waren und ich mir ihrer Unterstützung sicher sein konnte. Nicht ohne Grund habe ich euch diese Arbeit gewidmet. Ich danke euch, Mama, Papa, Malte, Oma und Opa, einfach für alles!

---

## Eigene Publikationen

---

1. D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel  
*Carbanionen mit zwei N-Substituenten als nucleophile Acyltransfer-Reagentien.*  
*Angew. Chem.* **2007**, 119, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4176.
2. A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel  
*Neutral ligand induced methane elimination from rare-earth metal tetramethylaluminates up to the six-coordinate carbide state*  
*Dalton Trans.* **2009**, 5755.
3. I. Kamps, I. Langlitz, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel  
*Transmetallation and silylation products of aminated carbanions*  
*Dalton Trans.* **2009**, 8363.
4. I. Kamps, A. Mix, R. J. F. Berger, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel  
*Two diamino-substituted lithiocarbanions in one molecule*  
*Chem. Comm.* **2009**, 5558.
5. I. Kamps, D. Bojer, S. A. Hayes, R. J. F. Berger, B. Neumann und N. W. Mitzel  
*Different Mechanisms of Direct Metallation of Cyclic and Acyclic Aminated-Structures*  
*Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11123.



---

## Curriculum Vitae

---

### Persönliche Daten

**Name:** Ina Kamps

**Nationalität:** deutsch

**Geburtstag, Ort:** 29.06.1982 in Nordhorn

**Familienstatus:** ledig

### Ausbildung

August 1988 - Juni 1992, Grundschule in Veldhausen

August 1992 - Juni 1994, Orientierungsstufe in Neuenhaus

August 1994 - Juni 2001, Gymnasium Neuenhaus

- Abschluss: Juni 2001, allgemeine Hochschulreife

Seit Oktober 2001                      Westfälische Wilhelms-Universität Münster

- Lehramtsstudium für die Sekundarstufe II/I in den Fächern  
Mathematik und Chemie
- Examensarbeit unter der Betreuung von Prof. Dr. N. W. Mitzel  
zum Thema: Synthese, Struktur und Reaktivität von Verbindungen  
mit metallgebundenen Diaminomethanid-Einheiten
- Abschluss: November 2006, Erste Staatsprüfung für die Lehrämter  
Sekundarstufe II/I in den Fächern Mathematik und Chemie

Seit Januar 2007                      Westfälische Wilhelms-Universität Münster

- Beginn der Promotion unter der Betreuung von Prof. Dr. N. W.  
Mitzel zum Thema: Diamino-funktionalisierte Carbanionen –  
Synthese, Bildungsmechanismen und Reaktivität

Seit Januar 2008                      Universität Bielefeld

- Weiterführung der Promotion

### Sprachen/Auslands- aufenthalte

**Spanisch:**     Aug. 2004 - März 2005, Auslandssemester in Valencia

**Englisch:**     8 Jahre Schulenglisch

**Französisch:** 7 Jahre Schulfranzösisch; Nov. 1998 - Feb. 1999, 3-  
monatiger Schüleraustausch

---

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262.
- [2] a) J. Berzelius, *J. Chem. Phys.* **1817**, 21, 44; b) J. A. Arfvedson, *Afh, i Fysik, Kemi och Min.* **1818**, 6, 145; c) M. E. Weeks, M. E. Larson, J. A. Arfvedson, *J. Chem. Educ.* **1937**, 14, 403.
- [3] C. G. Gmelin, *Ann. Phys.* **1819**, 62, 399.
- [4] J. Deberitz, G. Boche, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 258.
- [5] U. Wietelmann, R. J. Bauer, *Lithium and Lithium Compounds*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [6] G. Wittig, M. Leo, *Chem. Ber.* **1931**, 64, 2395.
- [7] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Chem. Ber.* **1938**, 71, 1903.
- [8] G. Wittig, G. Fuhrmann, *Chem. Ber.* **1940**, 73, 1197.
- [9] H. Gilman, R. V. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1415.
- [10] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1252.
- [11] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1932.
- [12] K. Ziegler, H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 479, 135.
- [13] H. F. Ebel, *Tetrahedron* **1965**, 21, 699.
- [14] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade (Eds.), *Organometallic Compounds*, 3rd Ed., Methuen, London, **1967**.
- [15] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 139.
- [16] E. D. Jemmis, G. Gopakumar, The Preparation of Organolithium Reagents and Intermediates, in: Z. Rappoport (Ed.), *Organolithium Compounds*, Wiley, West Sussex, **2004**.
- [17] K. Tomooka, M. Ito, H. Yamamoto, K. Oshima (Eds.), in: *Main Group Metals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [18] a) E. Castagnetti, M. Schlosser, *Chem. Eur. J.* **2000**, 8, 799; b) P. A. Morken, H.-Y. Lu, A. Nakamura, D. J. Buron, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4271; c) Y. S. Park, P. Beak, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 52, 12333; d) D. M. Hodgson, S. L. M. Norsikian, *Org. Lett.* **2001**, 3, 461.
- [19] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1327.
- [20] X. Tian, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2005**.

- [21] D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176.
- [22] H. H. Karsch, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1937.
- [23] T. Stey, D. Stalke, *Lead Structures in Lithium Organo Chemistry*, in: Z. Rappoport (Ed.), *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Wiley, London, **2004**.
- [24] B. Qian, L. M. Henling, J. C. Peters, *Organometallics* **2000**, *19*, 2805.
- [25] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 324.
- [26] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580.
- [27] T. Kottke, K. Sung, R. J. Lagow, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1612; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1517.
- [28] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507.
- [29] R. E. Dinnebier, U. Behren, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.
- [30] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197.
- [31] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681.
- [32] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson IV, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960.
- [33] a) C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672; b) C. Strohmann, K. Strohfeldt, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389.
- [34] H. Sinn, F. Bandermann, *Makromol. Chem.* **1963**, *62*, 134.
- [35] M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568.
- [36] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719.
- [37] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281.
- [38] C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeldt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531.
- [39] a) D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 2058; b) I. Craubner, *Z. Phys. Chem.* **1966**, *51*, 225; c) H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4664; d) T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 365.

- [40] a) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654; b) L. D. McKeever, R. Waack, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 750; c) W. M. Scovell, B. Y. Kimura, T. G. Spiro, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 107; d) W. McLean, P. T. Murray, T. Baer, R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 2715.
- [41] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308; b) J. F. McGarrity, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1805; c) W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371.
- [42] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [43] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573.
- [44] T. Maetzzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 324.
- [45] a) F. G. Bordwell, N. R. Vanler, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9856; b) S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721.
- [46] T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 579.
- [47] T. Cohen, M.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1130.
- [48] T. Hiiro, Y. Atarashi, N. Kambe, S.-I. Fujiwara, A. Ogawa, I. Ryu, N. Sonoda, *Organometallics* **1990**, *9*, 1355.
- [49] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1395.
- [50] a) M. R. Ebdon, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697; b) E. Vedejs, J. T. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6941.
- [51] D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4027.
- [52] C. Strohmann, B. C. Abele, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2378.
- [53] C. Bruhn, F. Becke, D. Steinborn, *Organometallics* **1998**, *17*, 2124.
- [54] F. Becke, F. W. Heinemann, T. Rüffer, P. Wiegeleben, R. Boese, D. Bläser, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 205.
- [55] J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *Dalton Trans.* **2002**, 3273.
- [56] G. W. Klumpp, H. Luitjes, M. Schakel, E. J. J. de Kanter, R. F. Schmitz, N. J. R. van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 633.
- [57] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4566.
- [58] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 483.

- [59] F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081.
- [60] S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 5173.
- [61] V. H. Gessner, C. Strohmman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412.
- [62] A. R. Katritzky, M. Qi, D. Feng, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6712.
- [63] X. Tian, T. Pape, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2005**, *24*, 5294.
- [64] D. Bojer, *Staatsexamensarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- [65] I. Kamps, D. Bojer, S. Hayes, R. J. F. Berger, B. Neumann, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11123.
- [66] a) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206; b) C. G. Hartung, V. Snieckus, in: D. Austruc (Ed.), *Modern Arene Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2002**, pp 330-367; c) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
- [67] C. Strohmman, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929.
- [68] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *12*, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *12*, 1422; b) D. Hoppe, G. Christoph in: Z. Rappoport und I. Marek (Hrsg.), *The Chemistry of Organolithium Compounds*, John Wiley & Sons Limited, Chichester, **2004**.
- [69] a) D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 231; b) B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357.
- [70] G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1765.
- [71] G. J. Gruter, G. P. M. van Klink, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2405.
- [72] N. W. Mitzel, U. Losehand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7320.
- [73] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2003**, *22*, 242.
- [74] X. Tian, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2005**, 380.
- [75] W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1587.
- [76] W. Uhl, I. Hahn, U. Schütz, S. Pohl, W. Saak, J. Martens, J. Manikowski, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 897.
- [77] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2000**, 1393.
- [78] M. Woski, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 269.
- [79] I. Kamps, *Staatsexamensarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- [80] H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 33.

- [81] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2002**, *21*, 3471.
- [82] A. Gabor, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- [83] H. H. Karsch, A. Appelt, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *18*, 287.
- [84] H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **1985**, *4*, 231.
- [85] T. Rüffer, C. Bruhn, E. Brusnov, K. Nordhoff, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 421.
- [86] H. Rahbarnoohi, R. Kumar, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Organometallics* **1994**, *13*, 3300.
- [87] W. Clegg, K. Izod, W. McFarlane, P. O'Shaughnessy, *Organometallics* **1999**, *18*, 3950.
- [88] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320.
- [89] I. Keresztes, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10228.
- [90] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; b) *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Ed. C. M. Matta, R. J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [91] N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster and D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1370.
- [92] H. Krässig, *Makromol. Chem.* **1956**, *17*, 77.
- [93] A. A. Morton, G. M. Richardson, *Am. Soc.* **1940**, *62*, 123.
- [94] C. Schade, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Organomet. Chem.* **1985**, *295*, C25.
- [95] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1501.
- [96] D. Bojer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] K. Niedenzu, K. E. Blick, W. Sawodny, M. Takasuka, T. Totani, H. Watanabe, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1133.
- [98] D. C. Bradley, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, L. M. Smith, M. Thornton-Pett, *Polyhedron* **1990**, *9*, 343.
- [99] R. Köster, S. Arora, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219.
- [100] a) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149; b) C. Strohmann, D. H. M. Buchold, K. Wild, D. Schildbach, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry V*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2003**, p 155; c)

- C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079.
- [101] C. Lustig, *Dissertation*, Technische Universität München, **2002**.
- [102] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 5823.
- [103] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2284.
- [104] G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1947.
- [105] V. S. Mastryukov, V. P. Novikov, L. V. Vilkov, A. V. Golubinskii, L. M. Golubinskaya, V. I. Bregadze, *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, *28*, 143 (*J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, **1987**, *28*, 122).
- [106] I. Kamps, I. Langlitz, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 8363.
- [107] X. Tian, M. Woski, C. Lustig, T. Pape, R. Fröhlich, D. Le Van, K. Bergander, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2005**, *24*, 82.
- [108] A. Almenningen, G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3928.
- [109] a) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2003**, *22*, 242; b) N. W. Mitzel, C. Lustig, M. Woski, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **2003**, *58*, 363; c) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.* **2000**, 1393.
- [110] a) D. F. Shriver, C. E. Nordman, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1298; b) P. C. Andrews, M. G. Gardiner, C. L. Raston, V. A. Tolhurst, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 249; c) P. T. Brain, H. E. Brown, A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, S. Parsons, D. W. H. Rankin, B. A. Smart, C. Y. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3685.
- [111] W. Uhl, M. Matar, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1214.
- [112] J. March, *Adv. Org. Chem.*, 3rd Ed., p. 19, Wiley, New York, **1985**.
- [113] H. Krause, K. Sille, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 253.
- [114] I. Haiduc, *Organometallics* **2004**, *23*, 3.
- [115] W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [116] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.

- [117] a) H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767; b) M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2006**, *25*, 3593; c) M. Zimmermann, F. Estler, E. Herdtweck, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Organometallics* **2007**, *26*, 6029; d) M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3126.
- [118] E. L. Roux, F. Nief, F. Jaroschik, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2007**, 4866.
- [119] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303.
- [120] M. Zimmermann, J. Takats, G. Kiel, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Chem. Comm.* **2008**, 612.
- [121] M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277.
- [122] W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1511.
- [123] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1544.
- [124] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 463.
- [125] F. Guérin, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3698.
- [126] J. E. Kickham, F. Guérin, J. C. Stewart, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3263.
- [127] L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9555.
- [128] N. C. Baird, R. M. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3072.
- [129] S. Martinengo, D. Strumolo, P. Chini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 35.
- [130] V. G. Albano, D. Braga, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 717.
- [131] E. C. Constable, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. N. Pain, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 754.
- [132] G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 339.
- [133] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6423.



- [134] J. Wang, M. G. Gardiner, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 815.
- [135] Y. Satoh, N. Ikitake, Y. Nakayama, S. Okuna, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 42.
- [136] Gaussian 03 (revision C.02). Frisch, M. J. *et. al.*; Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2004**.
- [137] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [138] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [139] W. L. F. Armarengo, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, **1997**.
- [140] G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [141] H. Reinheckel, K. Haage, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *33*, 70.
- [142] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3830.
- [143] H.-U. Schwering, E. Jungk, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C4.
- [144] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2809.
- [145] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477.
- [146] F. G. Riddell, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1028.
- [147] R. G. Kostyanovskii, O. G. Nabiev, M. A. Shakhgel'diev; G. B. Babaeva, I. I. Chervin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1991**, *40*, 1304.
- [148] G. Royal, V. Dahaoui-Gindrey, S. Dahaoui, A. Tabard, R. Guilard, P. Pullumbi, C. Lecomte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1971.
- [149] R. J. J. Simkins, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3157.
- [150] P. Murray-Rust, F. G. Riddell, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 427.
- [151] G. Parrinello, R. Muelhaupt, *J. Org. Chem.* **1990**, 1772.
- [152] E. Schmitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *635*, 73.
- [153] J. B. Lambert, M. W. Majchrzak, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3588.
- [154] J. Yamamoto, C. A. Wilkie, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1129.
- [155] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [156] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, **1997**.